2546

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS XI

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Didier NORMAND

IONISATION A DEUX PHOTONS DU CESIUM

ETUDE DE L'ANTIRESONANCE ENTRE LES NIVEAUX 6_p ET 7_p

Soutenue le 4 mars 1982, devant la Commission d'Examen

MM.	P. JACQUINOT	Président
	B. CAGNAC	Rapporteur
	C. IMBERT	
	S. LIBERMAN	Examinateurs
	G. MAINFRAY	
	C. MANUS	

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS XI

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Didier NORMAND

IONISATION A DEUX PHOTONS DU CESIUM

ETUDE DE L'ANTIRESONANCE ENTRE LES NIVEAUX 6_p ET 7_p

Soutenue le 4 mars 1982, devant la Commission d'Examen

MM.	P. JACQUINOT	Président
	B. CAGNAC	Rapporteur
	C. IMBERT	
	S. LIBERMAN	Examinateurs
	G. MAINFRAY	
	C. MANUS	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en tout premier lieu Monsieur le Professeur P. JACQUINOT, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur B. CAGNAC pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant, malgré ses nombreuses activités, la tâche de rapporteur scientifique.

Je remercie également Monsieur S. LIBERMAN, directeur du Laboratoire Aimé COTTON, qui a assuré le patronage scientifique de ce travail.

L'ensemble des recherches présentées dans ce mémoire ont été réalisées dans le Service de Physique des Atomes et des Surfaces du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, sous la direction de Messieurs C. MANUS et G. MAINFRAY. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'y ont réservé et pour l'intérêt constant avec lequel ils ont suivi l'évolution de ces études.

Je voudrais par ailleurs insister sur le fait que tous les résultats obtenus sont le fruit du travail d'une équipe et non d'un individu, et réserver ici une place particulière à mon collègue J. MORELLEC pour le rôle essentiel qu'il a joué dans la réalisation de ce travail. Je remercie aussi J. THEBAULT d'avoir mis à notre disposition ses connaissances en électronique, ainsi que toute l'équipe de nos mécaniciens, D. FONDANT, R. LAPRADE, R. BOUDIGUE et C. ROBINE sans l'assistance desquels ces expériences n'auraient pu être menées à bien.

Il me reste enfin à remercier tous ceux qui m'ont aidé, par de nombreuses discussions, dans la rédaction de ce mémoire, et en particulier M. AYMAR, S. GELTMAN, Y. GONTIER, J.P. MARINIER et M. POIRIER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547306_0048

P L A N

page

I - INTRODUCTION 1

II - CALCUL DES SECTIONS EFFICACES GENERALISEES D'IONISATION A DEUX-PHOTONS AVEC COUPLAGE SPIN-ORBITE 7

II.A - Théorie des Perturbations à l'Ordre Deux

II.A.1 - Formalisme Général 7

II.A.2 - Cas de la Lumière Polarisée Linéairement 9

a) Chemins quantiques d'Ionisation 9

b) Calcul des Amplitudes de Probabilité de Transition M_1, M_2 et M_3 10

II.A.3 - Cas de la Lumière Polarisée Circulairement 11

a) Chemins quantiques d'Ionisation 12

b) Calcul des Amplitudes de Probabilité de Transition M_4, M_5 et M_6 12

II.B - Application : Ionisation à Deux-Photons du Césium 14

II.B.1 - Méthodes de Calcul des Eléments de Matrice Radiaux 14

a) Approximation du Champ Central Non Relativiste 14

α) Méthode du Défaut Quantique

β) Méthode du Potentiel Paramétré

b) Prise en Compte du Couplage Spin-Orbite 16

c) Calcul des Eléments de Matrice à partir de Données Spectroscopiques 17

II.B.2 - Le Problème des Sommations Infinies 18

II.3.2 - Méthode de Sommation Tronquée 19

a) Hypothèses du Calcul 19

page

b) Calcul des Eléments de Matrice Radiaux Liés-Libres 22

c) Contribution des Etats Intermédiaires pour n = 6-18 27

d) Contribution de tous les Etats Intermédiaires Discrets 30

e) Résultats : $\sigma_2^{(L)}$, $\sigma_2^{(C)}$ et $R_2 = \frac{\sigma_2^{(C)}}{\sigma_2^{(C)}}$ 35

II.B.4 - Conclusion 35

III - PRINCIPE DE LA MESURE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL 39

III.A - Principe de la Mesure

III.A.1 - Les Objectifs et les Moyens 39

III.A.2 - Principe de la Mesure de σ_2 39

III.B - Dispositif Expérimental 43

III.B.1 - Description du Laser - Mesure de ses caractéristiques

a) Le Laser 43

b) Mesure de la Section Focale S_o et du Volume d'Interaction V_2 45

α) Mesure de S_o

β) Mesure de V_2

c) Mesure de la Durée de l'Impulsion τ et du Temps d'Interaction τ_2 46

d) Mesure de l'Energie Laser ξ_L 51

III.B.2 - Description du Jet Atomique - Mesure de n_o 51

a) Le Jet Atomique 51

b) Réduction de la Composante Moléculaire par Dissociation Thermique 55

c) Réduction de la Composante Moléculaire par Photodécomposition 57

d) Mesure de la Densité Atomique n_o 64

page

III.B.3 - Description du Système de Collection - Mesure de Ni 64

III.B.4 - Erreur Relative sur la Section Efficace à Deux-Photons 68

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION 69

IV.1 - Compétition entre les Processus Atomiques et Moléculaires pour la Production d'Ions C_s^+ 69

a) Etude du Processus Moléculaire 69

b) Séparation des signaux ioniques C_s^+ d'origine atomique et moléculaire 71

c) Conditions d'Expérience favorisant le Processus Atomique. 73

IV.2 - Section efficace d'Ionisation à Deux-Photons en Polarisation Linéaire 77

IV.3 - Effet de la Polarisation du Laser 82

V - CONCLUSION. 88

Appendice 1

Calcul de l'amplitude de probabilité de transition M_1 95

Appendice 2

Calcul de l'amplitude de probabilité de transition M_4 99

Appendice A 101

Etude des phénomènes de résonance

A-1 - Resonance shifts in the multiphoton ionization of cesium atoms
J. Morellec, D. Normand et G. Petite, Phys. Rev. A14, 300 (1976) 103

A-2 - Three-photon ionization of cesium atoms with resonance on high lying states
D. Normand, G. Petite and J. Morellec, Phys. Lett. 65A, 290 (1978) 117

page

A-3 - Continuous frequency scanning of a stabilized single-mode Q-switched Nd^{3+} glass laser
J. Morellec, D. Normand and G. Petite, Appl. Opt. 18, 141, (1979) 121

A-4 - Resonant multiphoton ionization of cesium atoms
G. Petite, J. Morellec and D. Normand, J. Phys. Paris, 40, 172 (1979) 123

Appendice B

Etude des phénomènes d'antirésonance. Mesure de sections efficaces en valeur absolue. 139

B-1 - Absolute determination of two-and four-photon ionisation cross-sections of cesium atoms
D. Normand and J. Morellec, J. Phys. B13, 1551 (1980) 143

B-2 - First experimental evidence of destructive interference effects in two-photon ionization of Cs atoms.
J. Morellec, D. Normand, G. Mainfray et C. Manus, Phys. Rev. Lett. 44, 1394 (1980) 155

B-3 - Influence of the laser light polarization on the two-photon ionization cross-section of Cs atoms around λ = 480 nm
D. Normand et J. Morellec, J. Phys. B14 L 401 (1981) 159

B-4 - Laser photodecomposition of Cs_2 at the wavelength of 758 nm. Application to multiphoton ionization of atoms.
J. Morellec et D. Normand, J. Phys. B14, 3919 (1981) 163

I - INTRODUCTION

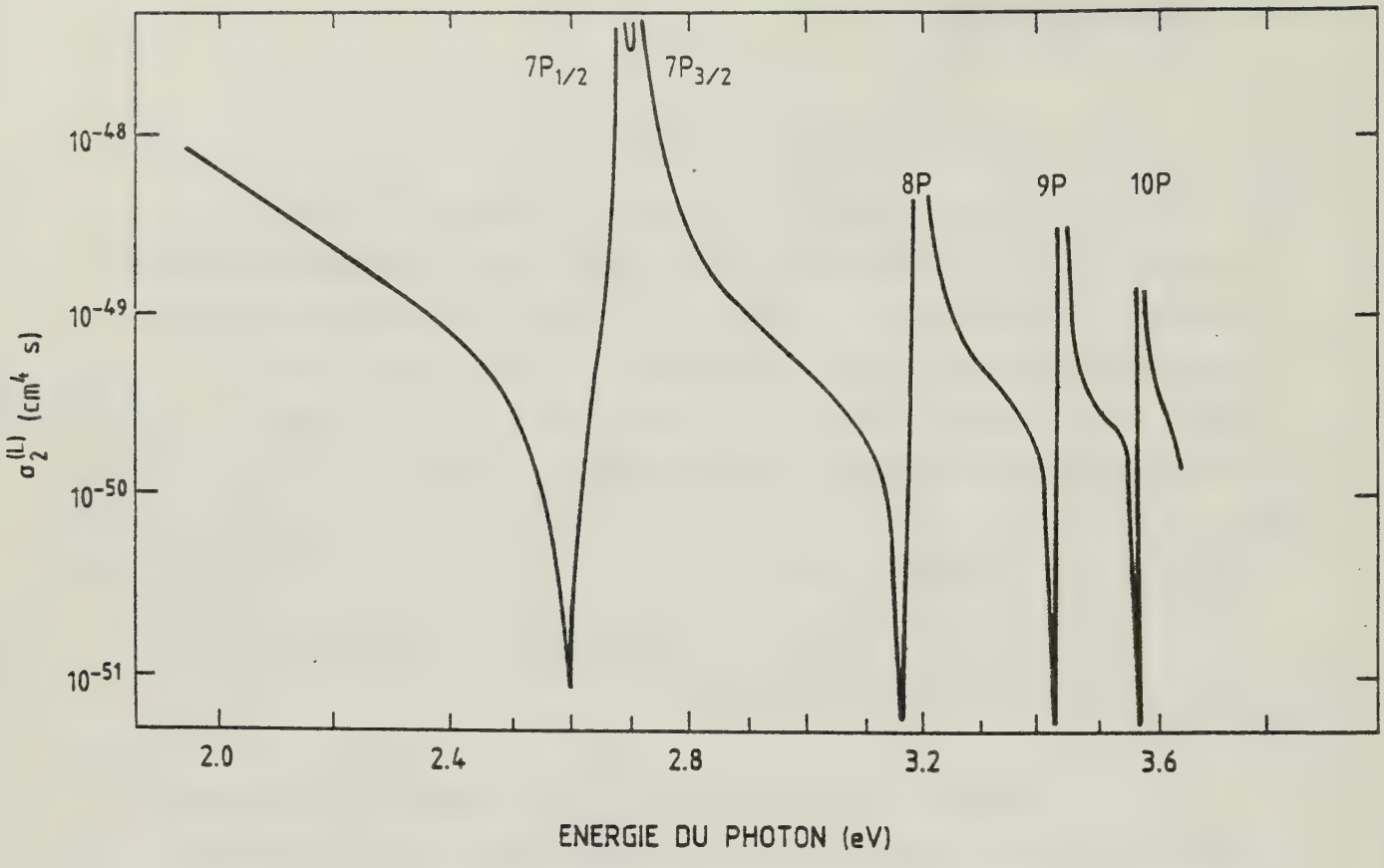
On désigne sous l'appellation d'ionisation multiphotonique (IMP) l'ensemble des processus suivant lesquels un atome - ou une molécule - peut se trouver ionisé par absorption de plusieurs photons d'un champ électromagnétique intense, c'est-à-dire en fait d'un laser. Pour respecter la loi de conservation de l'énergie, la différence entre la somme des énergies des photons absorbés et le potentiel d'ionisation de l'atome considéré se retrouve alors porté par l'électron libéré lors de l'ionisation. Un cas particulier très important est celui de l'ionisation multiphotonique résonnante (IMPR), situation dans laquelle l'énergie d'une transition atomique permise coïncide avec l'énergie d'un nombre entier de photons.

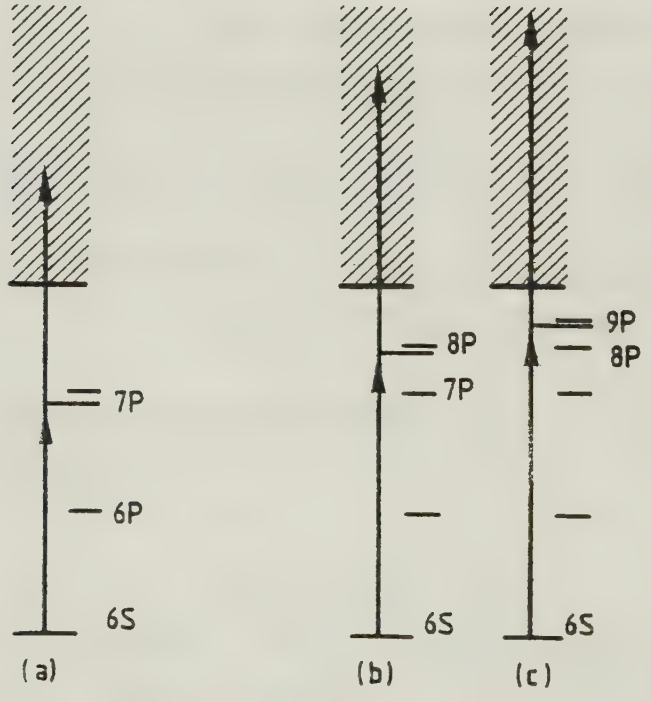
L'étude des phénomènes d'ionisation multiphotonique consiste à mesurer en fonction des différents paramètres du laser - fréquence, cohérence et puissance - soit le nombre d'ions créés, soit le nombre d'électrons, soit encore l'énergie ou la distribution des vitesses de ces électrons. Par analogie avec les phénomènes linéaires pour lesquels la section efficace est définie par W/F où W est la probabilité du phénomène et F le flux de photons par cm^2, on définit la section efficace généralisée d'un phénomène d'ionisation à N photons par :

$$\sigma_N = W/F^N \text{ où } W \text{ est exprimé en } s^{-1}$$
$$F \text{ en photons/cm}^2\text{.s}$$
$$\sigma_N \text{ en cm}^{2N}\ s^{N-1}$$

Nous verrons plus loin que l'intérêt de cette définition réside dans le fait que - pour les processus non résonnants - σ_N ne dépend que de l'atome considéré et non du flux de photons.

Les différents domaines de l'ionisation multiphotonique ont fait l'objet, aussi bien sur le plan expérimental





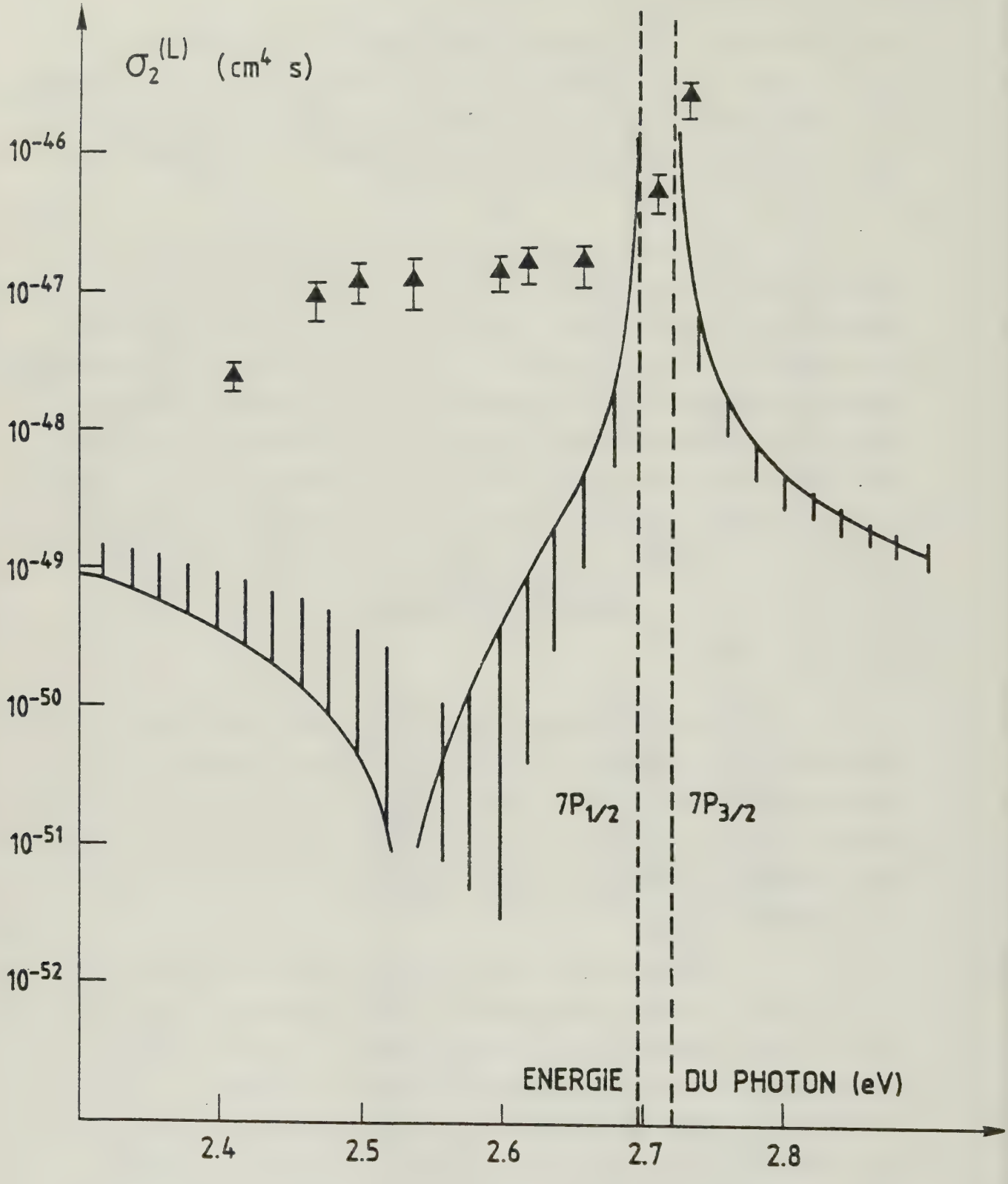
1. Section efficace d'ionisation à deux-photons du césium (Bebb 1966) [3] montrant les minima d'interférences se produisant entre a) les niveaux 6p et 7p ; b) les niveaux 7p et 8p ; c) les niveaux 8p et 9p.

que théorique, d'un ensemble de travaux considérable. Il suffit pour s'en convaincre de consulter les deux importantes bibliographies [1, 2] faites sur le domaine par J.H. Eberly et B. Karczewski. Aussi est-il nécessaire de préciser d'emblée le cadre de notre contribution.

Notre travail, essentiellement expérimental, a principalement comporté deux axes de recherche bien différenciés. Dans un premier temps, nous nous sommes consacrés à la mise en évidence puis à la compréhension des phénomènes caractéristiques de l'ionisation multiphotonique résonnante tels que les déplacements et les élargissements des niveaux atomiques, les variations de l'ordre effectif de non linéarité ainsi que les amplitudes et les largeurs de pics d'ionisation. L'ensemble de ce travail (qui a été regroupé dans l'annexe A) a constitué le support de la thèse d'Etat de G. Petite, et, de ce fait, sera complètement exclu du propos de ce mémoire.

Une fois dégagées les idées physiques liées aux phénomènes de résonance et qu'un accord satisfaisant ait été obtenu entre les données expérimentales et les travaux théoriques de Gontier et Trahin et ceux de Crance et Aymar, nous nous sommes efforcés de développer un nouveau thème de recherche en visant un objectif double :

1) mettre en évidence dans l'IMP les phénomènes d'interférences destructives (ou antirésonance) tels qu'ils avaient été prédits dès 1966 par Bebb [3] en application de la théorie des perturbations dépendant du temps. A l'aide de la fig. 1 qui représente la section efficace d'ionisation à 2 photons σ_2 du C_s en fonction de l'énergie du photon, on voit clairement qu'entre 2 pics de résonance, σ_2 présente un minimum très pointu caractéristique de l'antirésonance. Par exemple le 1° minimum de σ_2 apparaît entre les niveaux 6p et 7p dont les contributions à l'ionisation tendent à s'annuler autour de 2,6 eV. De même autour de 3,17 eV, les



2. Evidence de la controverse autour de l'ionisation à deux-photons du césium : en dépit des larges barres d'erreur des prédictions théoriques de Teague et al [6] (courbe en trait plein) le désaccord avec les points expérimentaux [4] (représentés par des triangles) subsiste.

contributions des niveaux 6p et 7p s'opposent à celles des autres niveaux et ces interférences destructives conduisent à un 2° minimum d'ionisation, et ainsi de suite.

2) Répondre à un besoin du domaine de l'IMP en fournissant des mesures précises de sections efficaces d'ionisation, en valeur absolue, mesures susceptibles de comparaison avec les prévisions théoriques dans de grandes plages d'énergie de photon.

Notre motivation principale dans ce travail était une expérience réalisée sur le même sujet par Granneman et Van der Wiel en 1975 [4] et confirmée par la même équipe en 1977 [5] . Ces expériences niaient de façon catégorique l'existence de l'antirésonance du C_s autour de 2,6 eV prédite par Bebb (fig. 1.a) et présentaient même des valeurs de section efficace supérieures de 3 à 4 ordres de grandeur aux valeurs théoriques. Ces deux expériences introduisaient donc une controverse susceptible de faire douter de la validité de la théorie des perturbations et ceci dans un cas particulièrement simple d'ionisation à deux photons non résonnante.

Cette situation embarrassante a alors suscité un grand nombre de contributions théoriques qui ont successivement envisagé différentes hypothèses susceptibles de donner la clef du problème. Tout d'abord en 1976, Teague et al [6] ont calculé la section efficace d'ionisation du C_s autour de 2,6 eV en utilisant tour à tour toutes les méthodes possibles pour le calcul des éléments de matrice radiaux, ce qui leur a permis de définir les barres d'erreur maximales du calcul de σ_2. Malgré cela, on peut constater sur la fig. 2, que les points expérimentaux de Granneman et Van der Wiel restent plusieurs ordres de grandeur au-dessus des barres d'erreur théoriques et que, par conséquent, le désaccord théorie-expérience persiste. Flanck et al [7] ont alors calculé la contribution des transitions quadrupolaires électriques espérant qu'elle puisse être décisive

au voisinage de l'annulation des transitions dipolaires électriques, mais ont conclu en fait qu'elle était négligeable dans tout le spectre. Enfin deux modèles ont été développés pour essayer d'attribuer la non-observation du minimum de σ_2 soit à l'établissement du champ laser [8] soit à la largeur de raie du laser [9] . Malheureusement dans les deux cas, les hypothèses sur le temps de montée de l'impulsion ou sur la forme de la raie laser ne correspondaient absolument pas aux conditions de l'expérience en réf.4 de sorte que finalement les résultats de cette expérience restaient complètement inexpliqués.

Il nous a semblé nécessaire, dans ce contexte, de réaliser une nouvelle expérience sur le sujet de l'ionisation à 2 photons du césium autour de 2,6 eV pour confirmer ou infirmer les résultats de la précédente et répondre ainsi à la question d'une éventuelle singularité de la théorie des perturbations dans ce cas. C'est directement l'objet de ce mémoire, lequel est divisé en cinq chapitres :

1) la présente introduction,

2) une partie théorique comprenant deux sections : un rappel de la théorie des perturbations menée à l'ordre le plus bas mettant en particulier l'accent sur l'influence de la polarisation du laser, suivi de la description des différentes méthodes de calcul des éléments de matrice radiaux puis de l'application à l'ionisation à deux-photons du césium,

3) la description du dispositif expérimental nécessaire à l'obtention de sections efficaces en valeur absolue,

4) l'exposé des résultats expérimentaux et la comparaison avec les différents calculs théoriques

5) la conclusion.

CHAPITRE II

- CALCUL DES SECTIONS EFFICACES GENERALISEES D'IONISATION A DEUX-PHOTONS AVEC COUPLAGE SPIN-ORBITE

II.A - THEORIE DES PERTURBATIONS A L'ORDRE 2

II.A.1 - Formalisme général

Le processus d'ionisation à deux-photons du césium au voisinage de 2,6 eV est essentiellement non-résonnant et peut donc être décrit, à priori, par la théorie des perturbations dépendant du temps menée au 1° ordre non nul, c'est-à-dire à l'ordre 2. Le formalisme en est bien connu depuis de nombreuses années [10, 11] , aussi nous contenterons-nous de retracer rapidement les principales étapes du calcul.

Nous considérons un système quantique composé d'un électron lié à un atome et soumis au champ électromagnétique d'un laser. L'évolution de ce système est régie par l'équation de Schroedinger

$$i\hbar \frac{\delta}{\delta t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \qquad (1)$$

où $|\psi(t)\rangle$ est la fonction d'onde du système à l'instant t. Le Hamiltonien du système considéré peut s'écrire :

$$H = H_A + H_R + V = H_o + V \qquad (2)$$

où H_A est le Hamiltonien de l'atome en l'absence du champ laser

H_R est le Hamiltonien du rayonnement laser traité ici quantiquement

V est le Hamiltonien d'interaction entre l'atome et le champ laser

$H_o = H_A + H_R$ est le Hamiltonien du système atome + champ non perturbé.

Soit $U_I(t)$ l'opérateur d'évolution tel que

$|\psi(t)> = U_I(t)\ |g>$, ($|g>$étant l'état initial du système à l'instant t = 0), la probabilité de trouver à l'instant t le système dans l'état final $|f>$ s'exprime par :

$$W^{(2)}_{f,g}(t) = |<f|\ U_I(t)\ |g>|^2 \qquad (3)$$

et la probabilité par unité de temps est alors

$$w^{(2)}_{f,g} = \frac{d}{dt}\ W_{f,g}(t) \qquad (4)$$

Le calcul de la probabilité $w^{(2)}_{f,g}$ se ramène donc à celui de l'élément de matrice $<f|\ U_I(t)\ |g>$, lequel est obtenu par résolution de l'équation de Schroedinger. On exprime alors V dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, et le champ électrique laser en faisant remarquer que seuls les termes correspondant à l'absorption de photons interviennent dans le processus d'ionisation. On obtient finalement la probabilité d'ionisation sous la forme :

$$w^{(2)}_{f,g} = 2\pi\hbar\ (2\pi\alpha\omega F)^2\ |k_{f,g}{}^{(2)}|^2\ \rho(Ef) = \sigma_2 F^2 \qquad (5)$$

où

$k_{f,g}{}^{(2)} = \sum_{|i>} \frac{<f|R^1_q|i>\ <i|R^1_q|g>}{\hat{\omega}_{ig} - \hat{\omega}}$

la sommation étant étendue à tous les états propres de H_o.

$\rho(Ef)$ est la densité d'énergie d'états finaux dans le continuum.

$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ est la constante de structure fine ($\sim \frac{1}{137}$).

$\hat{\omega}_{ig}$ et $\hat{\omega}$ les énergies de la transition (g,i) et du photon exprimées en Rydbergs.

$R^1_q = \vec{u}.\vec{r}$ $\vec{u}$ étant le vecteur unitaire parallèle à $\vec{\xi}$ l'indice q valant 0 en polarisation linéaire et + 1 en polarisation circulaire de la lumière

F est le flux de photons / $cm^2 s$

σ_2 est la section efficace généralisée, indépendante du flux de photons

On peut encore poser

$$\sigma_2 = G \cdot |k_{f,g}^{(2)}|^2 \qquad (6)$$

avec $$G = 2\pi\hbar\,(2\pi\alpha\omega)^2\,\rho(Ef) \qquad (7)$$

ce qui permet de séparer la constante G du terme $k_{f,g}$ qui dépend de la sommation sur les états intermédiaires $|i\rangle$ et donc aussi de la polarisation de la lumière au travers des règles de sélection. Notons enfin que $\rho(Ef)$ dépend de la normalisation choisie pour les états du continuum. Nous adopterons ici la normalisation de Peach.[36]

$$\int \psi^*(i,E')\,\psi(i,E)\,dt = \pi\delta(E - E') \qquad (8)$$

où E est exprimé en Rydbergs.

D'où finalement

$$G = 64\,\pi^2\,\alpha^2\,\hat{\omega}^2 \quad \text{unités atomiques} \qquad (9)$$

ou

$$G = 1.324 \cdot 10^{-62}\,\omega^2 \quad [cm^4 s] \qquad (10)$$

avec ω en cm^{-1}, les éléments de matrice radiaux étant exprimés en unités atomiques et les dénominateurs d'énergie de $k_{f,g}$ en Rydbergs.

II.A.2 - Cas de la lumière polarisée linéairement

a) Chemins quantiques d'ionisation compatibles avec les règles de sélection

Pour des raisons de simplicité nous considérerons dès à présent que le niveau atomique fondamental est un état $n_o s$ (cas des alcalins) plutôt que de développer des formules

générales et de se restreindre en fin de calcul au cas particulier. Dans le cas de la lumière polarisée linéairement, les règles de sélection imposent $\Delta m_j = 0$, de sorte qu'il y a 3 voies d'ionisation possibles partant du sous-niveau Zeeman $|n_o s, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}>$:

$$|n_o s, \tfrac{1}{2} ; \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}> \rightarrow |np, \tfrac{1}{2} ; \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}> + |np, \tfrac{1}{2}; \tfrac{3}{2}, \tfrac{1}{2}> \rightarrow |\varepsilon s, \tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}> \text{①}$$

$$|n_o s, \tfrac{1}{2} ; \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}> \rightarrow |np, \tfrac{1}{2} ; \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}> + |np, \tfrac{1}{2}; \tfrac{3}{2}, \tfrac{1}{2}> \rightarrow |\varepsilon d, \tfrac{1}{2}; \tfrac{3}{2}, \tfrac{1}{2}> \text{②}$$

$$|n_o s, \tfrac{1}{2} ; \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}> \rightarrow |np, \tfrac{1}{2} ; \tfrac{3}{2}, \tfrac{1}{2}> \rightarrow |\varepsilon d, \tfrac{1}{2}; \tfrac{5}{2}, \tfrac{1}{2}> \text{③}$$

les niveaux discrets étant notés $|nl, s; j, m_j>$, les niveaux du continuum $|\varepsilon l, s; j, m_j>$.

Soient M_1, M_2 et M_3 les amplitudes de probabilité de transition des chemins quantiques ①, ② et ③ respectivement. Il est bien évident qu'il existe 3 voies similaires partant de l'autre sous-niveau Zeeman $m_j = -\frac{1}{2}$, dont les probabilités M_1', M_2' et M_3' sont respectivement égales à M_1, M_2 et M_3 pour des raisons évidentes de symétrie. Il est donc commode de considérer que tous les atomes se trouvent, à l'instant $t = 0$, dans le sous-niveau $m_j = +\frac{1}{2}$. Par ailleurs, les chemins quantiques ① , ② et ③ ne peuvent pas interférer puisque leurs états d'arrivée sont tous différents. La section efficace d'ionisation à deux-photons en lumière polarisée linéairement, $\sigma_2^{(L)}$ est donc proportionnelle à la somme des carrés de M_1, M_2 et M_3 :

$$\sigma_2^{(L)} = G\,(M_1^2 + M_2^2 + M_3^2) \qquad (11)$$

la constante G ayant été définie précédemment.

Le calcul de $\sigma_2^{(L)}$ se ramène donc à celui de M_1, M_2 et M_3.

b) Calcul des amplitudes de probabilité de transition M_1, M_2 et M_3

Le but de ce paragraphe est d'exprimer les ampli-

tudes de probabilité de transition M_1, M_2 et M_3 en fonction des éléments de matrice radiaux liés-liés et liés-libres.

Il nous faut pour cela séparer les dépendances de ces amplitudes sur les variables radiales et angulaires [12] . Dans le but d'alléger cet exposé le calcul de M_1 est présenté dans l'appendice 1, les calculs de M_2 et M_3 étant tout-à-fait similaires. Tous calculs faits, on obtient :

$$(12)\quad M_1=\frac{1}{9}\sum_n\left\{\frac{\langle\varepsilon s\frac{1}{2}|r|np\frac{1}{2}\rangle\langle np\frac{1}{2}|r|n_o s\frac{1}{2}\rangle}{\hat{\omega}_{np\frac{1}{2}}-\hat{\omega}_{n_o s\frac{1}{2}}-\hat{\omega}}+\frac{2\langle\varepsilon s\frac{1}{2}|r|np\frac{3}{2}\rangle\langle np\frac{3}{2}|r|n_o s\frac{1}{2}\rangle}{\hat{\omega}_{np\frac{3}{2}}-\hat{\omega}_{n_o s\frac{1}{2}}-\hat{\omega}}\right\}$$

$$(13)\quad M_2=-\frac{\sqrt{2}}{9}\sum_n\left\{\frac{\langle\varepsilon d\frac{3}{2}|r|np\frac{1}{2}\rangle\ \langle np\frac{1}{2}|r|n_o s\frac{1}{2}\rangle}{\hat{\omega}_{np\frac{1}{2}}-\hat{\omega}_{n_o s\frac{1}{2}}-\hat{\omega}}+\frac{1}{5}\ \frac{\langle\varepsilon d\frac{3}{2}|r|np\frac{3}{2}\rangle\langle np\frac{3}{2}|r|n_o s\frac{1}{2}\rangle}{\hat{\omega}_{np\frac{3}{2}}-\hat{\omega}_{n_o s\frac{1}{2}}-\hat{\omega}}\right\}$$

$$(14)\quad M_3=\frac{2\sqrt{3}}{15}\sum_n\left\{\frac{\langle\varepsilon d\frac{5}{2}|r|np\frac{3}{2}\rangle\ \langle np\frac{3}{2}|r|n_o s\frac{1}{2}\rangle}{\hat{\omega}_{np\frac{3}{2}}-\hat{\omega}_{n_o s\frac{1}{2}}-\hat{\omega}}\right\}$$

relations dans lesquelles la sommation est étendue à tous les états intermédiaires des spectres discret et continu. $\hat{\omega}_{nlj}$ désigne l'énergie du niveau atomique $|nlj\rangle$ exprimée en Rydbergs, $\hat{\omega}$ l'énergie du photon exprimée en Rydbergs, $\langle npj|r|n_o s\frac{1}{2}\rangle$ est l'élément de matrice radial lié-lié exprimé en unités atomiques et $\langle \varepsilon lj|r|npj\rangle$ l'élément de matrice lié-libre exprimé en unités atomiques.

L'obtention des relations (12), (13) et (14) termine cette partie du formalisme consacrée au cas de la lumière polarisée linéairement. Nous verrons lors de l'application à un cas concret quelles sont les difficultés d'emploi de ce formalisme et de quels moyens l'on dispose pour les résoudre.

II.A.3 - Cas de la lumière polarisée circulairement

a) Chemins quantiques compatibles avec les règles de sélection

Considérons par exemple le cas de la lumière de polarisation circulaire droite qui impose la règle de sélection $\Delta m_j = +1$. Partant du niveau fondamental $|n_o s, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}>$ il y a trois chemins quantiques d'ionisation possibles, d'amplitude respective M_4, M_5 et M_6.

$$|n_o s, \tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}> \rightarrow |np, \tfrac{1}{2};\tfrac{3}{2},\tfrac{3}{2}> \rightarrow |\varepsilon d, \tfrac{1}{2};\tfrac{5}{2},\tfrac{5}{2}> \qquad ④$$

$$|n_o s, \tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}> \rightarrow |np, \tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}> + |np, -\tfrac{1}{2};\tfrac{3}{2},\tfrac{1}{2}> \rightarrow |\varepsilon d, \tfrac{1}{2};\tfrac{3}{2},\tfrac{3}{2}> \qquad ⑤$$

$$|n_o s, \tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}> \rightarrow |np, \tfrac{1}{2};\tfrac{3}{2},\tfrac{1}{2}> \rightarrow |\varepsilon d, \tfrac{1}{2};\tfrac{5}{2},\tfrac{3}{2}> \qquad ⑥$$

les états atomiques liés et libres étant respectivement notés $|nl,s;j,m_j>$ et $|\varepsilon l,s;j,m_j>$. Pour obtenir la section efficace d'ionisation à deux-photons en lumière circulaire, $\sigma_2^{(c)}$ il suffit d'utiliser les résultats sur les probabilités composées :

$$\sigma_2^{(c)} = G \cdot [\,(\text{probabilité d'avoir } m_j = \tfrac{1}{2}) \cdot M_4^2 + (\text{probabilité d'avoir } m_j = -\tfrac{1}{2}) \cdot (M_5^2 + M_6^2)\,]$$

Soit donc encore :

$$\sigma_2^{(c)} = \frac{G}{2} (M_4^2 + M_5^2 + M_6^2) \qquad (15)$$

où $G = 1{,}324 \times 10^{-62}\ \omega^2$ [$cm^4 s$] avec ω exprimé en cm^{-1}, les éléments de matrice radiaux en unités atomiques et les dénominateurs d'énergie en Rydbergs.

b) Calcul des amplitudes de probabilité de transition M_4, M_5 et M_6

Comme précédemment pour le calcul de M_1 nous avons choisi de détailler le calcul de l'une des amplitudes - celui de M_4 - et de le regrouper dans l'appendice 2. On trouve finalement :

$$(16)\quad M_4 = \sqrt{\frac{2}{15}} \sum_n \frac{\langle \varepsilon d\frac{5}{2} | r | np\frac{3}{2}\rangle \langle np\frac{3}{2} | r | n_o s\frac{1}{2}\rangle}{\hat{\omega}_{np\frac{3}{2}} - \hat{\omega}_{n_o s\frac{1}{2}} - \hat{\omega}}$$

$$(17)\quad M_5 = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} \sum_n \left[\frac{\langle \varepsilon d\frac{3}{2} | r | np\frac{1}{2}\rangle \langle np\frac{1}{2} | r | n_o s\frac{1}{2}\rangle}{\hat{\omega}_{np\frac{1}{2}} - \hat{\omega}_{n_o s\frac{1}{2}} - \hat{\omega}} + \frac{1}{5} \frac{\langle \varepsilon d\frac{3}{2} | r | np\frac{3}{2}\rangle \langle np\frac{3}{2} | r | n_o s\frac{1}{2}\rangle}{\hat{\omega}_{np\frac{3}{2}} - \hat{\omega}_{n_o s\frac{1}{2}} - \hat{\omega}} \right]$$

$$(18)\quad M_6 = \frac{\sqrt{6}}{15} \sum_n \frac{\langle \varepsilon d\frac{5}{2} | r | np\frac{3}{2}\rangle \langle np\frac{3}{2} | r | n_o s\frac{1}{2}\rangle}{\hat{\omega}_{np\frac{3}{2}} - \hat{\omega}_{n_o s\frac{1}{2}} - \hat{\omega}}$$

où la sommation est étendue à tous les états intermédiaires du spectre discret et du continuum.

En considérant l'ensemble des relations (12), (13) et (14) donnant l'expression des amplitudes de probabilité de transition M_1, M_2 et M_3, ainsi que les relations (16), (17) et (18) on déduit directement que :

$$M_4 = \sqrt{\frac{5}{2}}\ M_3 \quad ; \quad M_5 = -\sqrt{3}\ M_2 \quad \text{et} \quad M_6 = \frac{1}{\sqrt{3}} M_3 \qquad (19)$$

Ces résultats sont très intéressants car ils nous permettent de restreindre le nombre de paramètres de notre problème, de sorte que la relation (15) devient :

$$\sigma_2^{(c)} = \frac{3}{2} G\ (M_2^2 + M_3^2) \qquad (20)$$

Il nous reste avant de clore ce chapitre à définir une grandeur qui nous sera très utile dans la comparaison avec les résultats expérimentaux, c'est le rapport des sections efficaces d'ionisation en lumières circulaire et linéaire.

$$R_2 = \frac{\sigma_2^{(c)}}{\sigma_2^{(L)}} \qquad (21)$$

Utilisant les relations (11) et (20) on obtient de suite

$$R_2 = \frac{3}{2} \frac{M_2^2 + M_3^2}{M_1^2 + M_2^2 + M_3^2} \qquad (22)$$

Cette dernière expression de R_2 nous permet en particulier de prévoir que la valeur supérieure de R_2 est 1,5 , valeur atteinte lorsque le canal d'ionisation ① (le seul qui conduise à un continuum d'états s) s'éteint complètement.

En conclusion, nous voulons insister sur la simplicité du formalisme que nous avons développé puisque tous les résultats sont contenus dans les relations (12), (13) et (14) pour le calcul de M_1, M_2 et M_3 et dans les relations (11), (20) et (22) pour celui de $\sigma_2^{(L)}$, $\sigma_2^{(c)}$ et R_2.

II.B - APPLICATION : IONISATION A DEUX-PHOTONS DU CESIUM

Le formalisme développé jusqu'ici est bien connu et les différentes approches utilisant la théorie des perturbations et tenant compte du couplage spin-orbite [6, 13, 14, 15, 16] conduisent naturellement à des formulations équivalentes à celle présentée en II.A. L'application de ce formalisme à un atome autre que l'hydrogène dont les fonctions d'onde sont connues de façon exacte, présente deux difficultés principales : le calcul des éléments de matrices radiaux liés-liés et liés-libres et leur sommation infinie sur tous les états intermédiaires du spectre discret et du continuum.

II.B.1 - Méthodes de calcul des éléments de matrice radiaux

a) Approximation du champ central non relativiste

En ce qui concerne les alcalins, les fonctions d'onde radiales $P_{nl}(r)$, peuvent être obtenues dans le cadre de l'approximation du champ central non relativiste, par résolution de l'équation différentielle :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - 2\,V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} + E_{nl} \right) P_{nl}(r) = 0 \quad (23)$$

E_{nl} étant l'énergie du niveau $|n,l\rangle$ considéré, exprimée en Rydbergs ($E_{nl} < 0$) ; pour les états libres $|\varepsilon,l\rangle$, l'équation reste valable. $E_{\varepsilon l}$ est alors positif et $P_{nl}(r)$ est remplacé par $P_{\varepsilon l}(r)$. Le problème réside alors dans la détermination du potentiel atomique $V(r)$.

α) Méthode du défaut quantique

Dans la méthode du défaut quantique [3, 15], $V(r)$ est pris égal au potentiel coulombien correspondant au potentiel asymptotique créé par le coeur ; soit :

$$V(r) = \frac{1}{r} \qquad (24)$$

et on affecte de plus à chaque niveau atomique $|n,l\rangle$ un nombre quantique effectif n^* défini par $E_{nl} = \frac{1}{n^{*2}}$ (25) de sorte que l'équation (23) peut être résolue de façon analytique.

De par ses hypothèses, cette méthode est d'autant plus précise que le rayon électronique est grand devant les dimensions du coeur de l'atome. Elle conviendra donc mieux en traitement de niveaux d'indice élevé de même qu'elle s'appliquera mieux aux atomes légers qu'aux atomes lourds.

β) Méthode du Potentiel Paramétré

Dans le cas des atomes lourds, comme le césium, ou lorsque le processus étudié fait intervenir des niveaux de nombre quantique orbital bas, il est nécessaire de déterminer $V(r)$ de façon plus précise. Dans la méthode du potentiel paramétré, on décrit le champ atomique par un champ central muni de plusieurs paramètres que l'on détermine empiriquement, de façon à reproduire au mieux les niveaux d'énergie de l'atome considéré. La résolution de l'équation (23) s'obtient alors par analyse numérique en utilisant la méthode de Numerov. Cette méthode a été appliquée en particulier à l'étude de l'ionisation à deux, trois et quatre-photons du césium pour laquelle elle a donné des résultats tout-à-fait satisfaisants [17, 18].

b) Prise en compte du couplage spin-orbite

Toutefois pour traiter précisément les problèmes d'interférence destructives dans l'ionisation à deux-photons du césium il est nécessaire de prendre en compte le couplage spin-orbite :

- parce que la photoabsorption par les atomes de césium est fortement influencée par les effets relativistes comme le prouve, par exemple, le rapport anormalement élevé des forces de raies du doublet p [19]

- et parce que la prise en compte de la structure fine des niveaux atomiques augmente le nombre de chemins quantiques d'ionisation possibles et influe donc de façon définitive sur le profil et la position de l'antirésonance. Nous verrons en particulier que dans le cas de la lumière polarisée circulairement, la section efficace d'ionisation peut s'annuler complètement si on néglige la structure fine et que ce zéro disparaît lorsqu'elle est prise en compte.

On est donc amené à introduire un terme supplémentaire dans l'équation (23) de façon à déterminer les orbitales $P_{nlj}(r)$ [16, 20] par

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - 2V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} + E_{nlj} + V_{So}(r) \right) P_{nlj}(r) = 0 \quad (26)$$

dans laquelle $V_{So}(r)$ est le potentiel de spin-orbite défini par :

$$V_{So}(r) = \alpha^2 \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \left[1 + \frac{1}{2} \alpha^2 V(r) \right]^{-2} \vec{L}.\vec{S} \quad (27)$$

le terme entre parenthèses étant une correction relativiste additionnelle (Condon et Shortley 1963) [21] qui assure un comportement correct de $V_{So}(r)$ au voisinage de l'origine.

Une application de ce potentiel a été faite par Norcross [20] ce qui lui a permis de calculer les forces

d'oscillateur de la série principale pour les deux composantes du doublet p, l'ensemble de ces résultats ayant par la suite trouvé une confirmation parfaite dans les mesures de Pichler (1976) [22] .

c) Calcul des éléments de matrice à partir de données spectroscopiques

Les éléments de matrice radiaux liés-liés peuvent être calculés à partir des forces d'oscillateur expérimentales dans la mesure évidemment où elles ont été mesurées, en utilisant les relations

$$\langle np\ \tfrac{1}{2}|r|6s\ \tfrac{1}{2}\rangle = -\left[\frac{9\ f\ \frac{1}{2}}{\hat{\omega}_{np\frac{1}{2}} - \hat{\omega}_{6s\frac{1}{2}}}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (28)$$

$$\langle np\ \tfrac{3}{2}|r|6s\tfrac{1}{2}\rangle = -\left[\frac{9\ f\ \frac{3}{2}}{2\left[\hat{\omega}_{np\frac{3}{2}} - \hat{\omega}_{6s\frac{1}{2}}\right]}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (29)$$

où $f\frac{1}{2}$ et $f\frac{3}{2}$ sont respectivement les forces d'oscillateur des transitions $6s\frac{1}{2} \rightarrow np\frac{1}{2}$ et $6s\frac{1}{2} \rightarrow np\frac{3}{2}$; $\hat{\omega}_{nlj}$ représente l'énergie du niveau atomique $|nlj\rangle$ exprimé en Rydbergs. La convention de signe utilisée est celle de Bebb [3]; elle corrige les formules de Burgess et Seaton [23] d'un facteur $(-1)^{n-l-1}$ pour rendre compte correctement du nombre de noeuds de chaque fonction d'onde.

Dans le cas du césium, les forces d'oscillateur $f\frac{1}{2}$ et $f\frac{3}{2}$ ont été mesurées [22] pour n = 7-18 et nous verrons que cela permet de rendre compte de façon satisfaisante de la contribution du spectre discret.

En ce qui concerne les éléments de matrice liés-libres, ils peuvent être calculés à partir des sections efficaces expérimentales de photoionisation. Malheureusement celles-ci n'ont été mesurées, pour le césium, que pour les

niveaux $6p\frac{1}{2},\frac{3}{2}$ [24] et $7p\frac{1}{2},\frac{3}{2}$ [25] . Ceci ne peut évidemment pas suffire au calcul précis des sections efficaces d'ionisation dans la mesure où les contributions des niveaux 6p et 7p tendent à s'annuler et qu'il faut absolument tenir compte de la contribution des niveaux p suivants.

II.B.2 - Le problème des sommations infinies

Les relations définissant les amplitudes de transition M_1, M_2 et M_3 font intervenir des sommations infinies sur tous les états intermédiaires des spectres discret et continu. Ce problème peut être résolu de deux façons :

α) soit en tronquant la sommation au-delà d'un certain niveau atomique, partant du fait que les contributions des niveaux intermédiaires décroissent rapidement avec n. Il reste cependant difficile, en général, d'évaluer l'erreur introduite par cette troncature, en particulier en ce qui concerne la contribution des états du continuum,

β) soit en utilisant une méthode de sommation implicite c'est-à-dire la méthode de Schwartz et Tiemann [26] qui est une généralisation du formalisme de Dalgarno et Lewis [27, 28] ou bien la méthode de la fonction de Green [29]. Dans le cas de l'hydrogène la fonction de Green est déterminée analytiquement en termes de fonctions hypergéométriques [30] de sorte que la sommation sur tous les états intermédiaires peut être effectuée sans approximation ni troncature. Pour les autres atomes, l'on doit recourir à une approximation et construire une fonction de Green phénoménologique soit sur la base de la méthode du défaut quantique [31, 32, 33] soit sur la base du potentiel paramétré [34] . En fait ces méthodes de sommations implicites ont fait l'objet de revues très détaillées [29, 35] auxquelles le lecteur pourra se reporter pour un traitement plus complet qui dépasserait le cadre de notre mémoire.

II.B.3 - Méthode de Sommation Tronquée

a) Hypothèses de calcul

Nous nous proposons de développer ici une méthode de sommation tronquée pour permettre de calculer simplement la contribution des premiers niveaux intermédiaires et montrer ainsi dans quelle mesure chacun d'eux participe au processus d'interférences destructives. Pour cela les éléments de matrice radiaux liés-liés pour n = 6-18 sont calculés à partir des forces d'oscillateur théoriques de Norcross [20] ainsi qu'avec les forces d'oscillateur expérimentales de Pichler [22] , par application des relations (28) et (29). L'ensemble de ces résultats est regroupé dans le tableau I. Signalons que, sauf indication contraire, les résultats présentés dans ce chapitre sont obtenus avec les forces d'oscillateur de Norcross.

Pour le calcul des éléments de matrice liés-libres nous ne disposons pas de formalisme facilement applicable qui prenne en compte la structure fine des niveaux atomiques. Aussi sommes-nous contraints d'utiliser les formules de Peach [36] qui sont basées sur la méthode du défaut quantique et qui négligent le couplage spin-orbite. Heureusement cette démarche peut être justifiée par différents arguments :

- d'abord les mesures de sections efficaces de photoionisation ont été trouvées sensiblement égales pour le $6p\frac{1}{2}$ et le $6p\frac{3}{2}$ [24], de même que pour le $7p\frac{1}{2}$ et le $7p\frac{3}{2}$ [25]

- ensuite d'un point de vue théorique, aussi bien Bebb [3] que Weisheit [37] et Norcross [20] ont aussi conclu à la quasi-égalité des sections efficaces de photoionisation des deux composantes du doublet p.

Après avoir mis en évidence la contribution des premiers niveaux intermédiaires ($7 \leqslant n \leqslant 18$) nous nous efforcerons d'évaluer la contribution des autres niveaux atomiques

n	$(-1)\ \langle np\frac{1}{2}\|r\|6s\frac{1}{2}\rangle$		$(-1)\langle np\frac{3}{2}\|r\|6s\frac{1}{2}\rangle$	
	Norcross	Pichler	Norcross	Pichler
6	5,486 ^{0}	-	5,457 ^{0}	-
7	3,308 $^{-1}$	3,395 $^{-1}$	4,835 $^{-1}$	5,131 $^{-1}$
8	9,110 $^{-2}$	9,193 $^{-2}$	1,774 $^{-1}$	1,804 $^{-1}$
9	3,801 $^{-2}$	4,227 $^{-2}$	9,585 $^{-2}$	1,035 $^{-1}$
10	1,947 $^{-2}$	2,031 $^{-2}$	6,204 $^{-2}$	6,420 $^{-2}$
11	1,130 $^{-2}$	1,188 $^{-2}$	4,448 $^{-2}$	4,848 $^{-2}$
12	7,14 $^{-3}$	7,928 $^{-3}$	3,40 $^{-2}$	3,522 $^{-2}$
13	4,83 $^{-3}$	5,276 $^{-3}$	2,73 $^{-2}$	2,945 $^{-2}$
14	3,39 $^{-3}$	3,781 $^{-3}$	2,24 $^{-2}$	2,350 $^{-2}$
15	2,48 $^{-3}$	2,605 $^{-3}$	1,89 $^{-2}$	1,969 $^{-2}$
16	1,89 $^{-3}$	1,965 $^{-3}$	1,63 $^{-2}$	1,654 $^{-2}$
17	1,47 $^{-3}$	1,551 $^{-3}$	1,43 $^{-2}$	1,498 $^{-2}$
18	1 $^{-3}$	1,159 $^{-3}$	1,2 $^{-2}$	1,265 $^{-2}$

TABLEAU I

Eléments de matrice radiaux de la série principale du césium exprimés en unités atomiques et calculés :

- à partir des forces d'oscillateur théoriques de Norcross [20]
- à partir des forces d'oscillateur mesurées par Pichler [22]

discrets, d'indice supérieur ou égal à 19. Cependant la contribution des états p du continuum sera négligée dans ce calcul. Nous verrons plus loin - lors de la comparaison avec les résultats expérimentaux - qu'un travail très récent [16] a mis en évidence la contribution du continuum et qu'elle influe de façon significative sur la position et la profondeur exactes du minimum de section efficace.

b) Calcul des éléments de matrice liés-libres par la méthode du défaut quantique

Nous avons calculé les éléments de matrice radiaux liés-libres $\langle \varepsilon d|r|np\rangle$ et $\langle \varepsilon s|r|np\rangle$ en utilisant les formules de Peach [36]. En effet, ces formules constituent une amélioration de celles de Burgess et Seaton (1960) [23] et elles viennent de plus de recevoir une confirmation récente [38] dans un travail de Hoang-Binh Dy et Van Regemorter (1979). L'expression générale de l'élément de matrice lié-libre est donnée par :

$$\langle \varepsilon l'|r|nl\rangle = (-1)^{n-l-1} \frac{n^{*2}}{(1+\varepsilon' n^{*2})^2} \sqrt{\frac{2n^*}{\pi}} \times \frac{G(n^* l, \varepsilon' l')}{\sqrt{\tau(n^*, l)}}$$

$$\times \cos \{ \pi [n^* + \mu'(\varepsilon l') + \chi(n^* l, \varepsilon' l')] \} \qquad (30)$$

où
- n^* est le nombre quantique effectif de l'état initial
- ε' est l'énergie de l'électron éjecté exprimée en Rd
- μ est le défaut quantique $= n - n^*$
- $\mu'(\varepsilon l')$ est le défaut quantique asymptotique de la série nl' quand n tend vers l'infini
- $\tau(n^*, l) = 1 + \frac{2}{n^{*3}} \frac{\partial \mu}{\partial \varepsilon(n,l)}$ où $\varepsilon(n,l)$ est l'énergie en Rd du niveau $|n,l\rangle$

De plus $G(n^*, l, \varepsilon' l')$ et $\chi(n^* l, \varepsilon' l')$ sont deux fonctions qui sont tabulées par Peach en fonction de deux variables : l'énergie de l'électron ε' et le nombre quantique effectif n^*.

Le coefficient $(-1)^{n-l-1}$ a été introduit pour rétablir une convention de signe cohérente avec celle utilisée pour le calcul des éléments de matrice liés-liés [3]. Notons qu'avec cette convention de signe, les éléments de matrice $\langle \varepsilon s|r|np\rangle$ sont tous positifs alors que les éléments $\langle \varepsilon d|r|np\rangle$ sont tous négatifs.

Il serait fastidieux d'exposer ici tous les détails du calcul qui, à part sa longueur, ne présente par

ailleurs pas de difficulté particulière, si ce n'est celle d'extrapoler les quantités $\chi(n^*l,\varepsilon'l')$ et $G(n^*l,\varepsilon'l')$ par rapport à deux variables différentes. Nous avons regroupé l'ensemble des résultats concernant le calcul des éléments de matrice liés-libres dans le tableau IIa pour les $\langle \varepsilon s|r|np\rangle$ et dans le tableau IIb pour les $\langle \varepsilon d|r|np\rangle$. Signalons que les valeurs ainsi obtenues sont très proches de celles calculées par la méthode du potentiel paramétré [16] . Dans le calcul des sections efficaces d'ionisation à deux-photons, c'est donc essentiellement la transition lié-lié qui dépend de la méthode de calcul utilisée, la transition lié-libre pouvant être décrite par l'une ou l'autre méthode.

$< \varepsilon s | r | np >$

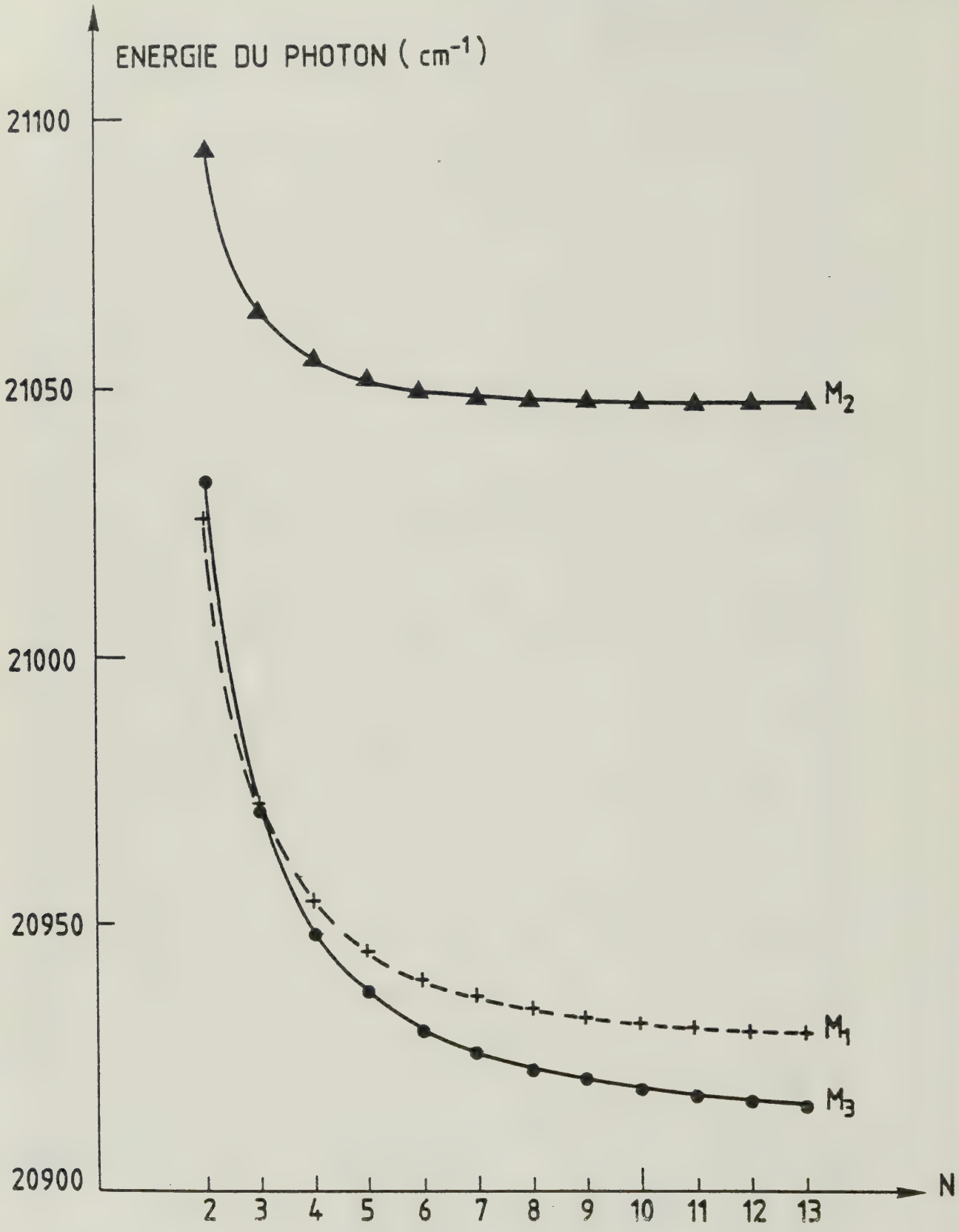
ε (Ryd)	$h\nu$ (cm^{-1})	6p	7p	8p	9p	10p	11p	12p	13p	14p	15p	16p	17p	18p
0.08	20092	3.104	3.777	3.852	3.551	3.199	2.827	2.488	2.213	1.972	1.764	1.406	1.269	1.15
0.09	20641	2.913	3.435	3.421	3.104	2.764	2.424	2.123	1.880	1.668	1.489	1.193	1.074	0.973
0.091	20696	2.895	3.404	3.383	3.065	2.726	2.390	2.091	1.851	1.642	1.466	1.181	1.064	0.963
0.092	20751	2.876	3.372	3.344	3.026	2.688	2.355	2.060	1.822	1.616	1.442	1.171	1.054	0.954
0.093	20806	2.858	3.342	3.307	2.988	2.652	2.322	2.030	1.794	1.591	1.420	1.162	1.046	0.947
0.0935	20833	2.849	3.327	3.288	2.969	2.634	2.305	2.015	1.780	1.578	1.408	1.158	1.043	0.943
0.094	20861	2.840	3.311	3.269	2.950	2.615	2.288	2.00	1.767	1.566	1.397	1.154	1.039	0.940
0.0945	20888	2.831	3.297	3.251	2.932	2.598	2.272	1.985	1.753	1.554	1.386	1.151	1.036	0.937
0.09475	20902	2.826	3.289	3.242	2.923	2.589	2.264	1.978	1.747	1.548	1.380	1.150	1.035	0.936
0.095	20916	2.822	3.282	3.233	2.914	2.580	2.256	1.971	1.740	1.542	1.375	1.148	1.034	0.935
0.0955	20943	2.813	3.267	3.210	2.896	2.562	2.240	1.956	1.727	1.530	1.365	1.146	1.032	0.933
0.096	20970	2.804	3.252	3.196	2.877	2.544	2.224	1.942	1.714	1.518	1.354	1.144	1.030	0.931
0.097	21025	2.787	3.223	3.161	2.842	2.510	2.193	1.914	1.688	1.495	1.332	1.140	1.026	0.928
0.098	21080	2.769	3.194	3.125	2.807	2.476	2.162	1.886	1.662	1.472	1.311	1.138	1.024	0.926
0.1	21190	2.735	3.138	3.057	2.739	2.410	2.102	1.832	1.612	1.426	1.270	1.137	1.023	0.924
0.104	21409	2.668	3.030	2.926	2.609	2.283	1.987	1.728	1.515	1.338	1.190	1.137	1.023	0.924

TABLEAU IIa : Eléments de matrice radiaux liés-libres $< \varepsilon s | r | np >$ pour les 13 premiers niveaux p et pour différentes énergies de photons au voisinage de l'antirésonance [36] entre les niveaux 6p et 7p.

(-1) $\langle \varepsilon d | r | np \rangle$

ε (Ryd)	$h\nu$ (cm^{-1})	6p	7p	8p	9p	10p	11p	12p	13p	14p	15p	16p	17p	18p
0.08	20092	7.630	8.905	8.771	7.986	7.112	6.277	5.543	4.913	4.339	3.930	3.546	3.215	2.931
0.09	20641	7.163	8.120	7.807	6.996	6.165	5.398	4.739	4.186	3.688	3.331	3.0	2.715	2.476
0.091	20696	7.119	8.046	7.720	6.908	6.081	5.321	4.668	4.121	3.632	3.278	2.952	2.671	2.435
0.092	20751	7.075	7.972	7.633	6.819	5.997	5.244	4.598	4.059	2.57	3.226	2.905	2.627	2.395
0.093	20806	7.032	7.9	7.549	6.734	5.916	5.17	4.529	3.998	3.524	3.175	2.858	2.584	2.356
0.0935	20833	7.017	7.864	7.507	6.692	5.876	5.132	4.495	3.966	3.498	3.15	2.835	2.563	2.334
0.094	20861	6.988	7.827	7.465	6.649	5.835	5.095	4.462	3.934	3.472	3.125	2.812	2.542	2.312
0.0945	20888	6.967	7.791	7.425	6.608	5.796	4.986	4.427	3.905	3.446	3/1	2.789	2.521	2.290
0.09475	20902	6.956	7.773	7.404	6.587	5.776	5.004	4.916	3.890	3.433	3.087	2.777	2.511	2.284
0.095	20916	6.946	7.755	7.384	6.567	5.757	5.023	4.395	3.876	3.420	3.075	2.766	2.501	2.278
0.0955	20943	6.924	7.719	7.343	6.526	5.717	4.986	4.362	3.847	3.395	3.05	2.743	2.48	2.259
0.096	20970	6.903	7.683	7.302	6.485	5.678	4.950	4.330	x3.817	x3.370	3.026	2.721	2.46	2.240
0.097	21025	6.862	7.612	7.223	6.405	5.602	4.880	4.265	3.759	3.321	2.977	2.677	2.419	2.202
0.098	21080	6.820	7.541	7.144	6.325	5.526	4.810	4.201	3.701	3.272	2.929	2.633	2.379	2.164
0.1	21190	6.738	7.401	6.990	6.170	5.378	4.674	4.076	3.589	3.177	2.835	2.546	2.3	2.089
0.104	21409	6.579	7.125	6.695	5.873	5.093	4.411	3.834	3.371	2.995	2.651	2.376	2.145	1.941

TABLEAU IIb : Eléments de matrice radiaux liés-libres $\langle \varepsilon d | r | np \rangle$ pour les 13 premiers niveaux p et pour différentes énergies de photons au voisinage de l'antirésonance entre les niveaux 6p et 7p [36]



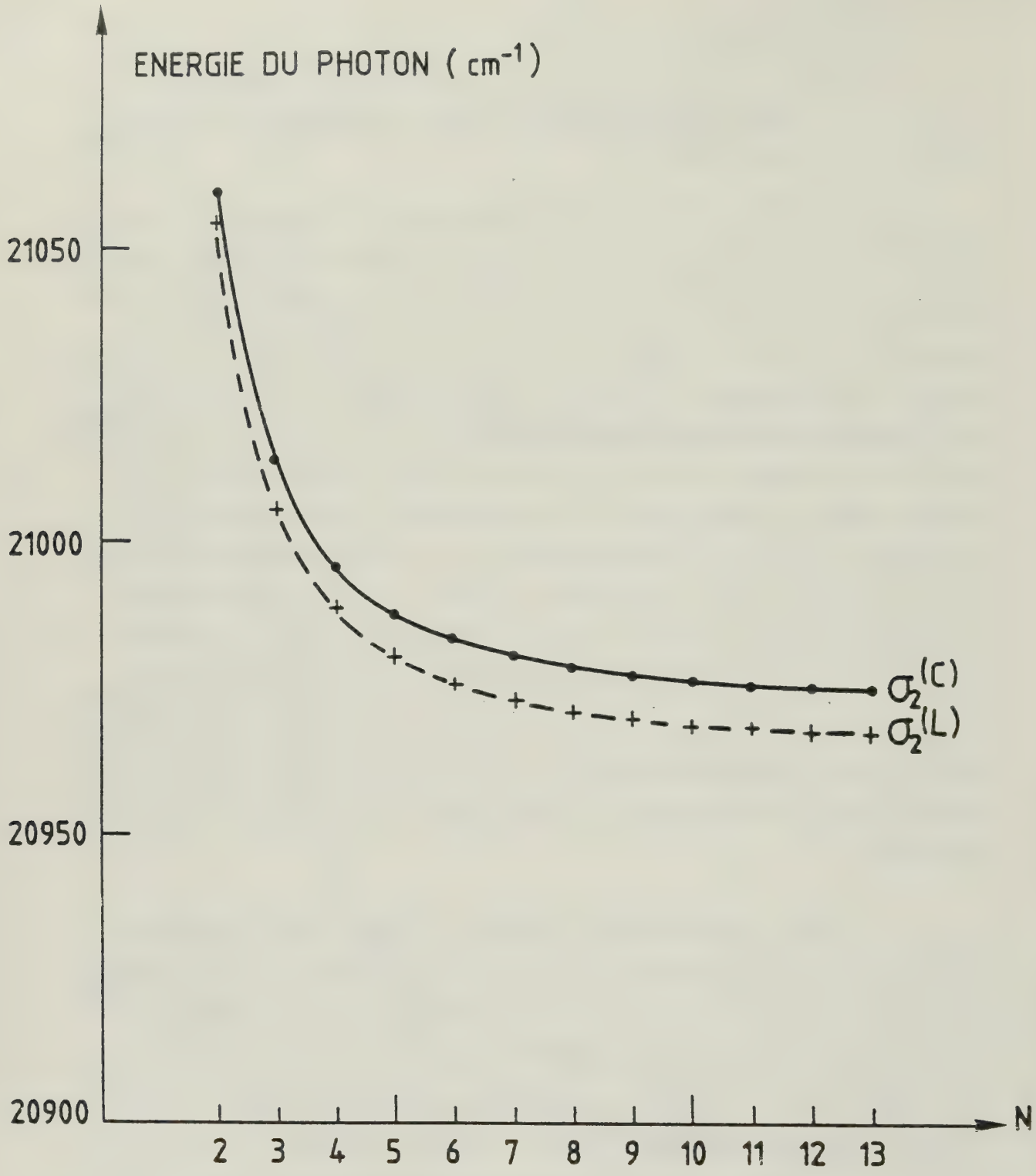
3. Evolution du zéro de l'amplitude de transition M_1 (ainsi que de M_2 et M_3) en fonction du nombre de niveaux p intermédiaires introduits dans le calcul.

c) Contribution des niveaux intermédiaires pour n = 6-18

Il nous est dès lors possible de calculer les amplitudes de transition M_1, M_2 et M_3 en tronquant la sommation à n = 19. Il est intéressant de noter que les produits des éléments de matrice qui interviennent dans l'expression des M_i gardent toujours le même signe quel que soit n. Par ailleurs, le seul dénominateur d'énergie négatif est celui correspondant à n = 6 puisque la plage d'énergie du photon est comprise entre les niveaux 6p et 7p. On peut donc conclure que pour chaque canal d'ionisation, le mécanisme d'interférences destructives est dû à l'opposition de la contribution du niveau 6p à celles de tous les autres niveaux p. Les contributions les plus importantes sont celle du 6p parce que l'élément de matrice lié-lié qui lui correspond est très grand (voir tableau I) et celle du 7p en raison du faible dénominateur d'énergie qui lui est attaché. Cependant du fait que ces deux contributions prépondérantes tendent à s'annuler, les contributions des autres niveaux p deviennent tout-à-fait significatives.

Pour permettre de préciser l'importance relative des contributions au calcul des M_i des niveaux n = 7 à 18, nous avons porté sur la fig. 3 l'évolution de la position en énergie du zéro de M_1, de M_2 et M_3, en fonction du nombre de niveaux intermédiaires introduits dans le calcul. Le premier point de la courbe correspond évidemment à N = 2 (seulement le 6p et 7p comme niveaux intermédiaires) faute de quoi il ne peut y avoir d'interférences destructives. Cette figure appelle plusieurs remarques :

- Avant tout, il est clair que les 3 courbes présentent un comportement asymptotique traduisant la décroissance des contributions des niveaux np de n élevé. On peut noter en particulier que la convergence de l'amplitude M_2 est beaucoup plus rapide que celle de M_1 et M_3. Cette remarque



4. Variation de la position en énergie des minima de $\sigma_2^{(L)}$ et $\sigma_2^{(c)}$ en fonction du nombre de niveaux p intermédiaires introduits dans le calcul.

peut s'expliquer si on se rappelle l'expression de M_2 (eq.13)

$$M_2 = -\frac{\sqrt{2}}{9}\sum_n \langle \varepsilon d|r|np\rangle \left[\frac{\langle np\frac{1}{2}|r|6s\frac{1}{2}\rangle}{\hat{\omega}_{np\frac{1}{2}} - \hat{\omega}_{6s\frac{1}{2}} - \hat{\omega}} + \frac{1}{5}\,\frac{\langle np\frac{3}{2}|\ r\ |6s\frac{1}{2}\rangle}{\hat{\omega}_{np\frac{3}{2}} - \hat{\omega}_{6s\frac{1}{2}} - \hat{\omega}}\right]$$

où l'on voit qu'à cause du coefficient $\frac{1}{5}$, M_2 dépend principalement du canal $6s\frac{1}{2} \rightarrow np\frac{1}{2} \rightarrow \varepsilon d$ alors que M_1 et M_3 dépendent plutôt du canal qui transite par les niveaux $np\frac{3}{2}$. Comme les éléments de matrice $\langle np\frac{1}{2}|r|6s\frac{1}{2}\rangle$ décroissent plus vite avec n que les $\langle np\frac{3}{2}|r|6s\ \frac{1}{2}\rangle$ (ce qui se traduit par un rapport anormalement élevé des forces de ligne du doublet p (Fermi 1930) [19] , M_2 converge donc plus vite que M_1 ou M_3.

- On peut constater de plus sur la figure 3 que les trois amplitudes de transition ne s'annulent pas du tout pour les mêmes énergies de photon. Disons pour être plus précis que le zéro de M_2 est très éloigné (à environ 130 cm^{-1}) des zéros de M_1 et M_3 et ceci de nouveau à cause de la dépendance de M_2 en la composante $\frac{1}{2}$ du doublet p. Il est évident, puisque les M_i ne s'annulent pas simultanément, que ni $\sigma_2^{(c)}$ ni $\sigma_2^{(L)}$ ne peuvent s'annuler puisque tous deux dépendent de la somme des carrés des M_i.

Nous avons porté sur la figure 4 la position en énergie des minima de $\sigma_2^{(c)}$ et $\sigma_2^{(L)}$ en fonction du nombre de niveaux intermédiaires introduits dans le calcul. On peut ainsi constater que si l'on se contente des niveaux 6p et 7p le minimum de $\sigma_2^{(L)}$ se situe à 21054 cm^{-1} et que la prise en compte du niveau 8p déplace ce minimum de 50 cm^{-1} vers les faibles énergies, que celle du 9p le pousse de nouveau de 17 cm^{-1} dans le même sens et ainsi de suite. Le sens de ce déplacement ne doit pas nous surprendre car nous avons déjà signalé que seul le niveau 6p s'oppose aux contributions de tous les autres niveaux np et donc que lorsqu'on augmente le nombre d'états intermédiaires le minimum de $\sigma_2^{(L)}$ doit se rapprocher du niveau 6p de façon à en diminuer le dénominateur (et donc d'augmenter la contribution du 6p). Notons enfin que la prise en compte des niveaux n = 16, 17 et 18 ne déplace les minima de $\sigma_2^{(L)}$ et $\sigma_2^{(c)}$

que de 1 cm^{-1}, ce qui laisse à penser que l'erreur introduite par la troncature doit être faible. C'est ce que nous allons voir au paragraphe suivant.

d) Contribution de tous les états intermédiaires discrets

Nous nous proposons maintenant de majorer la contribution du reste c'est-à-dire des niveaux intermédiaires discrets de nombre quantique principal supérieur à 18. Pour ce faire nous allons procéder à plusieurs approximations :

α) D'après Pichler [22] les forces d'oscillateur $f_{\frac{1}{2}}$ et $f_{\frac{3}{2}}$ peuvent être approximées, lorsque n devient grand, par les relations :

$$\begin{cases} f_{\frac{1}{2}} \sim 0.4\ (n^*)^{-6} & (31) \\ f_{\frac{3}{2}} \sim 0.03 (n^*)^{-3} & (32) \end{cases}$$

et comme par ailleurs $\hat{\omega}_{ab}$ est voisin du potentiel d'ionisation c'est-à-dire 0,28 Ry ., l'application des formules (28) et (29) donne, pour n grand :

$$\boxed{\langle np\tfrac{1}{2}|r|6s\tfrac{1}{2}\rangle \simeq -3.6\,(n^*)^{-3} \quad \text{et} \quad \langle np\tfrac{3}{2}|r|6s\tfrac{1}{2}\rangle \simeq -0.7\,(n^*)^{-3/2}}$$

(46)

β) En ce qui concerne le calcul des éléments de matrice liés-libres, on peut majorer en écrivant

$|\cos\{\Pi(\Pi + \mu'(\varepsilon') + \chi)\}| = 1$ et $\varepsilon' = 0{,}2$ Ry.

$G(n^*l, n^{*\prime}l') = 1$ pour le continuum s

$= 2$ pour le continuum d

de sorte que les formules de Peach [36] se réduisent à :

$$|\langle \varepsilon l' | r | np \rangle| = \frac{1}{\varepsilon'^{2} n^{*2}} \sqrt{\frac{2n^*}{\pi}} \times G(n^* l, \varepsilon l') \qquad (33)$$

c'est-à-dire

$$\begin{cases} \langle \varepsilon s | r | np \rangle \leqslant 80 \ (n^*)^{-3/2} & (34) \\ |\langle \varepsilon d | r | np \rangle| \leqslant 160 \ (n^*)^{-3/2} & (35) \end{cases}$$

γ) Enfin les dénominateurs d'énergie qui apparaissent dans l'expression des amplitudes de transition M_i peuvent être considérés comme constants pour n > 18 :

$$\hat{\omega}_{npj} - \hat{\omega}_{6s1/2} - \hat{\omega} = \Delta E = 0{,}1 \ Ry$$

Forts de ces trois approximations nous pouvons calculer facilement la contribution du reste. Il nous faut pour cela définir 4 quantités :

$$\begin{cases} S_{1/2} = \frac{1}{\Delta E} \sum_{n=19}^{\infty} \langle \varepsilon s | r | np1/2 \rangle \langle np1/2 | r | 6s \rangle & (36) \\ S_{3/2} = \frac{1}{\Delta E} \sum_{n=19}^{\infty} \langle \varepsilon s | r | np3/2 \rangle \langle np3/2 | r | 6s \rangle & (37) \\ D_{1/2} = \frac{1}{\Delta E} \sum_{n=19}^{\infty} \langle \varepsilon d | r | np1/2 \rangle \langle np1/2 | r | 6s \rangle & (38) \\ D_{3/2} = \frac{1}{\Delta E} \sum_{n=19}^{\infty} \langle \varepsilon d | r | np3/2 \rangle \langle np3/2 | r | 6s \rangle & (39) \end{cases}$$

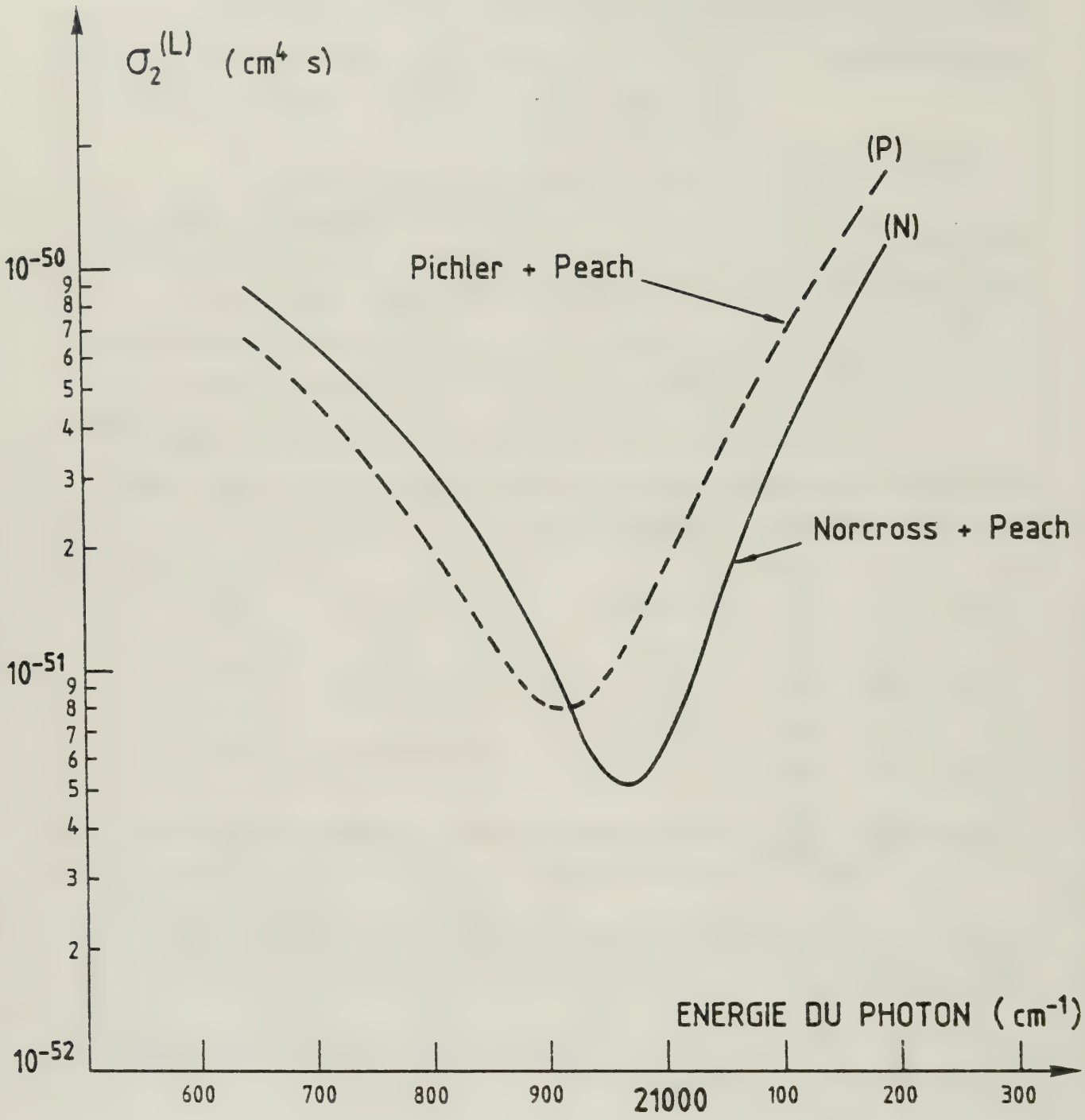
dont on obtient immédiatement la valeur en passant à la forme intégrale :

$$S_{1/2} = \frac{1}{\Delta E} \int_{n^*=15{,}43}^{\infty} - (3{,}6 \ n^{*-3}) \times (80 \ n^{*-3/2}) \ dn^* = - 0{,}056 \qquad (40)$$

et de même

$$S_{3/2} = - 1{,}176 \ ; \ D_{1/2} = 0{,}114 \ \text{ et } \ D_{3/2} = 2{,}352$$

Soient alors ΔM_1, ΔM_2 et ΔM_3 les accroissements respectifs des amplitudes M_1, M_2 et M_3 lorsqu'on ajoute la contribution du reste. Il est évident d'après les relations (12), (13) et (14) que :



5. Section efficace d'ionisation à deux-photons du césium en fonction de l'énergie du photon : pour la courbe (P) les éléments de matrice radiaux sont calculés à partir des forces d'oscillateur expérimentales de Pichler [22] tandis que pour la courbe (N) ils sont calculés à partir des forces d'oscillateur de Norcross [20]. Pour les deux courbes les éléments de matrices liés-libres sont calculés à partir des formules de Peach [36], la sommation étant étendue à tous les états intermédiaires discrets.

$$\begin{cases} \Delta M_1 = \frac{1}{9}\left[S_{1/2} + 2\,S_{3/2}\right] = -0,27 \\ \Delta M_2 = \frac{-\sqrt{2}}{9}\left[D_{1/2} + \frac{1}{5}\,D_{3/2}\right] = -0,09 \\ \Delta M_3 = \frac{2\sqrt{3}}{15}\,D_{3/2} = +0,55 \end{cases} \qquad (41)$$

Finalement la prise en compte de ce dernier résultat dans les relations définissant $\sigma_2^{(L)}$ et $\sigma_2^{(c)}$ nous permet de déduire (tableau III) les conséquences de la troncature sur la position et l'amplitude des minima de $\sigma_2^{(L)}$ et $\sigma_2^{(c)}$ (en ce qui concerne les états discrets uniquement)

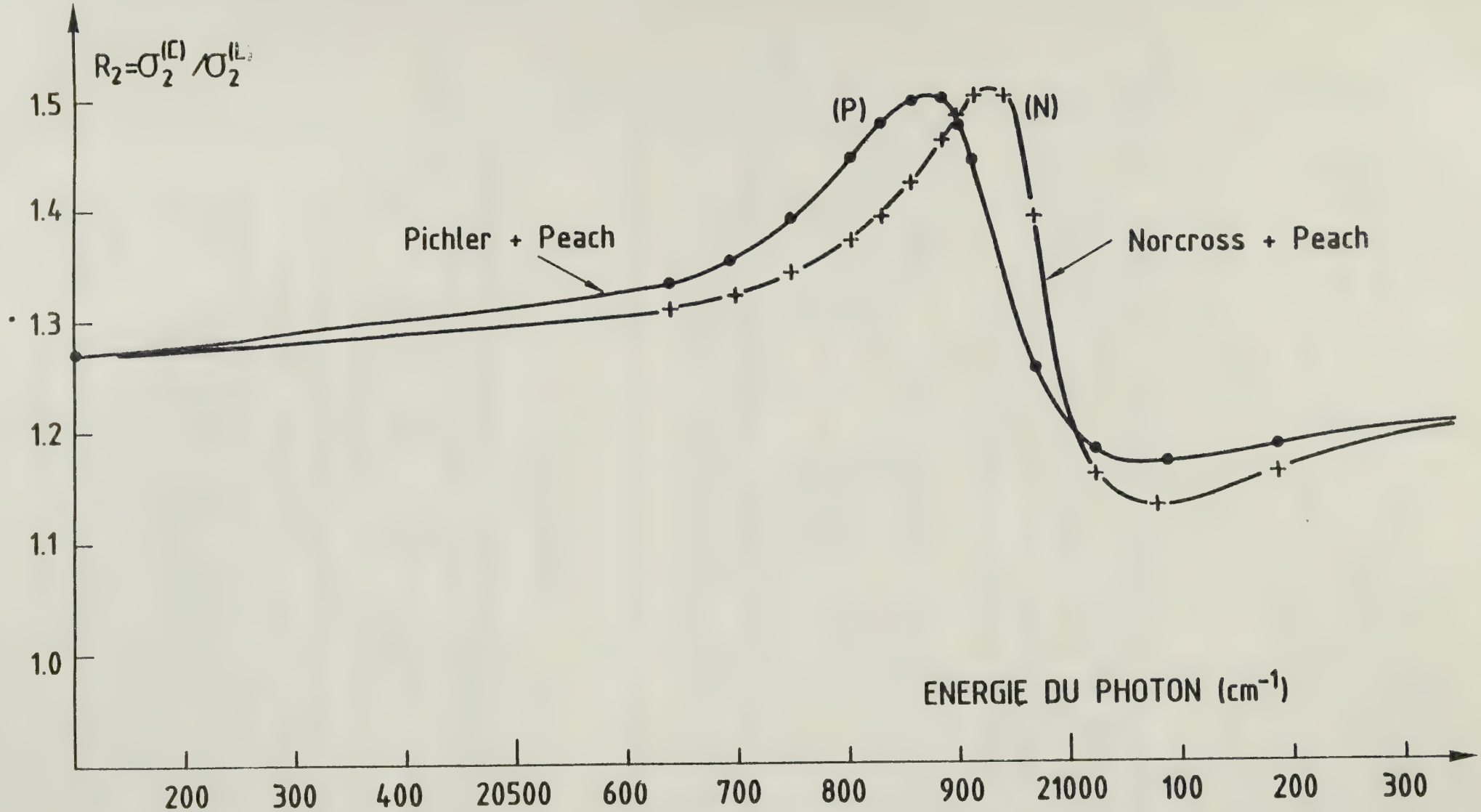
		$\sigma_2(L)$	$\sigma_2(c)$
Position du minimum (cm^{-1})	n = 6-18	20967 cm^{-1}	20975 cm^{-1}
	n = 6-∞	20963 cm^{-1}	20971 cm^{-1}
Amplitude du minimum ($cm^4 s$)	n = 6-18	5.1×10^{-52}	7.1×10^{-51}
	n = 6-∞	5.4×10^{-52}	7.5×10^{-51}

TABLEAU III

Position et amplitude des minima d'ionisation correspondant aux deux polarisations du laser, lorsque l'on prend en compte la contribution

- des 13 premiers états intermédiaires (n = 6-18)
- de tous les états intermédiaires discrets (n = 6-∞)

Les éléments de matrice radiaux liés-liés sont calculés à partir des forces d'oscillateur de Norcross, les éléments liés-libres par la méthode du défaut quantique.



6. Rapport des sections efficaces d'ionisation à deux-photons, $R_2 = \sigma_2^{(c)} / \sigma_2^{(L)}$ en fonction de l'énergie du photon, les notations (P) et (N) étant les mêmes qu'à la figure 5.

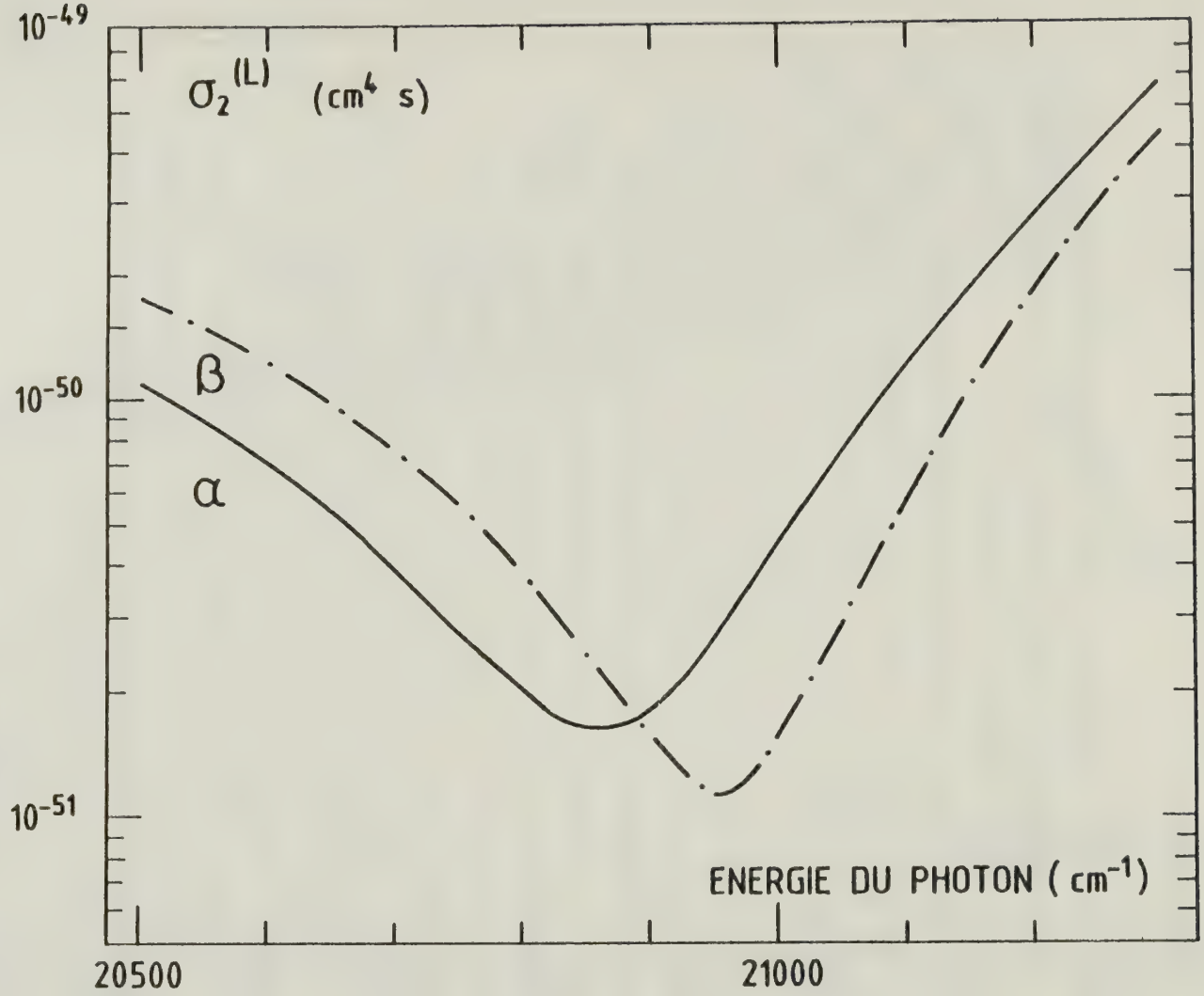
L'erreur maximale due au reste (n'oublions pas que nous avons majoré la contribution du reste) correspond donc à une erreur relative de 5 % sur l'amplitude du minimum et à une translation de $4cm^{-1}$ sur la position de ce minimum (pour $\sigma_2^{(L)}$ comme pour $\sigma_2^{(c)}$), ce qui, nous allons le voir, est tout-à-fait négligeable par rapport à d'autres sources d'erreur.

e) Résultats

Pour clore l'exposé de cette méthode de sommation tronquée nous présentons sur les figures 5 et 6 la dépendance de $\sigma_2^{(L)}$ et de R_2 en l'énergie du photon (cm^{-1}). Sur chacune de ces deux figures, nous avons utilisé successivement deux sources différentes pour le calcul des éléments de matrice liés-liés : pour la courbe P, ce sont les forces d'oscillateur expérimentales de Pichler [22] tandis que pour la courbe N, ce sont les forces d'oscillateur calculées par Norcross [20] . Nous avons choisi ces deux résultats, que tout le monde s'accorde à trouver en très bon accord, de façon à mettre en évidence la grande criticité du calcul des sections efficaces d'ionisation au voisinage d'une antirésonance. On peut ainsi constater en détaillant la figure 5 que les minima des courbes P et N sont distants de 50 cm^{-1} ce qui représente plus de 12 fois l'erreur que l'on peut faire en négligeant la contribution des états intermédiaires discrets de n supérieur à 18 ; et que par ailleurs les amplitudes des minima de P et N sont sensiblement différents (5.4 et 8 x 10^{-52} $cm^4 s$). En ce qui concerne le rapport des sections efficaces R_2, on constate sur la fig. 6 que les maxima ($R_2 = \frac{3}{2}$) des courbes P et N sont décalés de plus de 100 cm^{-1} et qu'indépendemment de cette translation, leurs profils sont sensiblement différents sur une plage d'au moins 600 cm^{-1}.

II.B.3 - Conclusion

Nous avons donc développé une méthode de sommation tronquée utilisant les forces d'oscillateur calculées par Norcross pour le calcul des éléments de matrice radiaux liés-

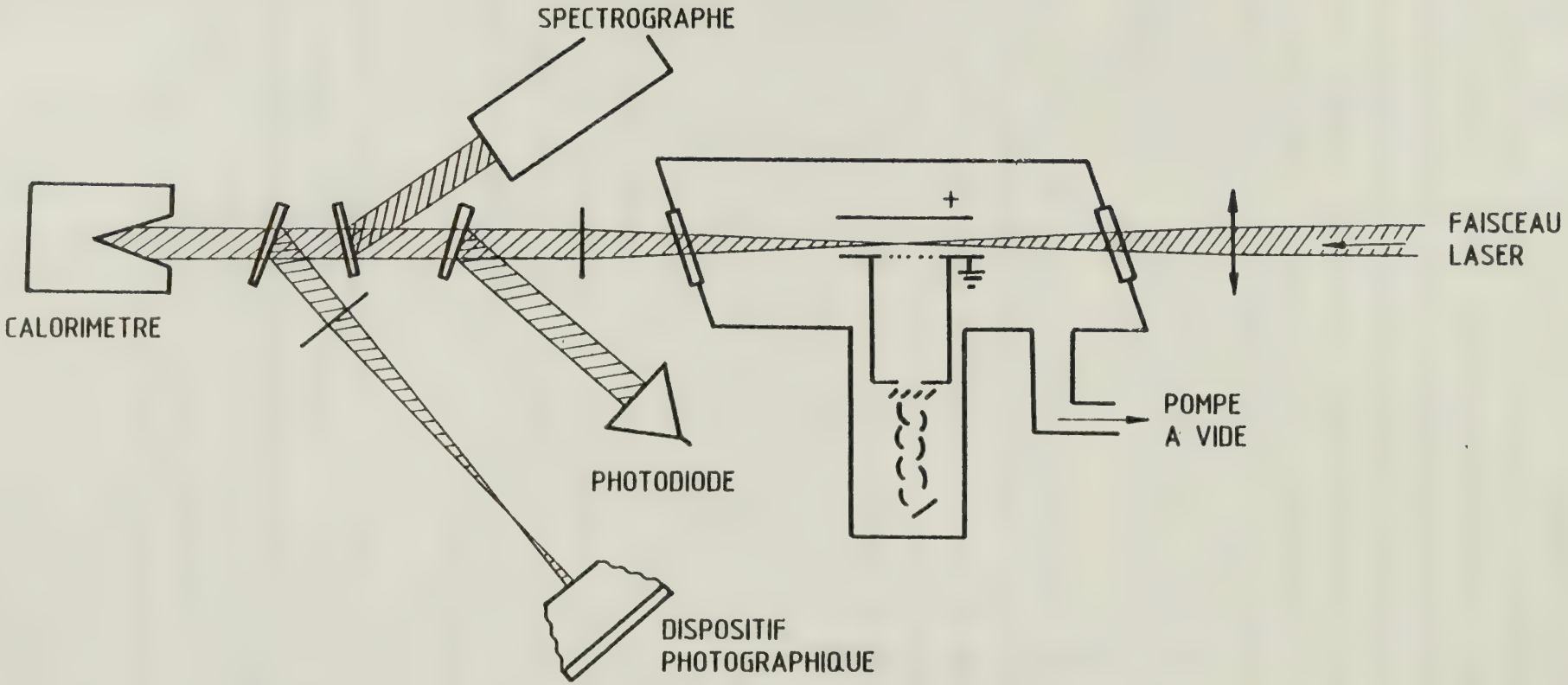


7. Evidence de la contribution des états intermédiaires du continuum au voisinage de l'antirésonance du césium à 20900 cm^{-1} : [16] la section efficace d'ionisation à deux-photons en lumière polarisée linéairement est calculée α) en prenant en compte tous les états intermédiaires des spectres discret et continu β) en restreignant le calcul à la contribution des états intermédiaires discrets.

liés et les formules du défaut quantique de Peach pour le calcul des éléments de matrice liés-libres. Ceci nous a permis de mettre simplement en évidence la contribution relative des différents états intermédiaires pour n = 6-18, puis de majorer la contribution des autres états du spectre discret. Nous avons ainsi pu prédire le comportement des sections efficaces d'ionisation à deux-photons du césium et mettre clairement en évidence l'existence d'un minimum d'ionisation et définir son amplitude. Nous avons finalement indiqué quelle précision on peut attendre d'un tel calcul en présentant deux applications du même formalisme mettant en évidence la grande sensibilité du calcul au voisinage de l'antirésonance.

Nous nous devons de rappeler avant de clore ce chapitre que la contribution des états p du continuum a été négligée tout au long de notre calcul. En fait un travail très récent [16] de Aymar et Crance, utilisant la méthode de sommation implicite de Dalgarno et Lewis et la méthode du potentiel paramétré a montré que la contribution du continuum p doit être prise en compte dans le cadre d'une comparaison précise avec l'expérience. La fig. 7 présente les résultats de deux calculs de $\sigma_2^{(L)}$ tenant compte l'un de tous les états intermédiaires discrets et continus (courbe α), l'autre seulement du spectre discret (courbe β). La comparaison de ces deux courbes montre clairement que la contribution du continuum est tout-à-fait significative puisqu'elle déplace le minimum de $\sigma_2^{(L)}$ de près de 100 cm^{-1} et multiplie l'amplitude de ce minimum par un facteur 1,5.

Notons finalement qu'il existe dans la littérature plusieurs autres calculs de la section efficace d'ionisation à deux-photons du césium mettant en évidence l'antirésonance au voisinage du niveau 7p [6, 13, 14, 15], mais pour éviter d'inutiles répétitions ces résultats seront présentés au chapitre IV, lors de la comparaison des différents calculs, avec les résultats expérimentaux.



8. Schéma de principe d'une expérience d'ionisation multi-photonique avec les principaux appareils de mesure des paramètres expérimentaux.

CHAPITRE III

- LE PRINCIPE DE LA MESURE ET LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

III.A - PRINCIPE DE LA MESURE

III.A.1 - Les objectifs et les moyens

Nous allons maintenant décrire le principe de la mesure de sections efficaces d'ionisation à deux-photons et l'ensemble du dispositif expérimental nécessaire à cette mesure, c'est-à-dire principalement le laser, la cible et le dispositif de collection. La figure 8 est le schéma de principe d'une telle expérience : le faisceau laser est focalisé dans une chambre à vide au centre d'un jet atomique et entre deux électrodes destinées à diriger les ions créés vers le multiplicateur d'électrons secondaires. Nous avons fait figurer sur le schéma les principaux appareils de diagnostic nécessaires à la détermination des différents paramètres de l'interaction : la durée de l'impulsion laser (photodiode), la répartition spatiale de l'éclairement (dispositif photographique), l'énergie totale de l'impulsion laser (calorimètre) et sa longueur d'onde (spectrographe). Nous insisterons particulièrement sur la précision que l'on peut attendre de chacune de ces mesures de façon à présenter un calcul d'erreur le plus précis possible et que nos résultats expérimentaux puissent nous permettre de discriminer entre les différentes prédictions théoriques existant dans la littérature.

III.A.2 - Principe de la mesure de σ_2 (1)

Le problème du passage des grandeurs théoriques aux grandeurs mesurables provient essentiellement de la non homogénéité de l'éclairement laser aussi bien dans l'espace que dans le temps. Considérons par exemple un élément de volume dV et calculons le nombre d'ions dNi créés dans dV pendant le temps dt. D'après la relation (5) il vient immédiatement :

$$dNi = n_o \, \sigma_2 \, F^2 \, (x, y, z, t) \, dv \, dt \qquad (42)$$

---

(1) Remarque : σ_2 représente indifféremment $\sigma_2^{(L)}$ ou $\sigma_2^{(c)}$

n_o étant la densité d'atomes neutres de césium (cm^{-3}). Faisons alors les hypothèses suivantes :

a) La population de neutres constitue un réservoir suffisamment grand pour qu'on puisse négliger le nombre d'ions créés devant le nombre de neutres présents dans le volume d'interaction. Cette hypothèse nous obligera par conséquent à mesurer Ni (et σ_2) loin de la saturation du processus d'ionisation.

b) On peut séparer les distributions spatiale et temporelle du flux de photons F sous la forme

$$F(x, y, z, t) = \frac{I_M}{E_p} f(x, y, z)\, g(t) \qquad (43)$$

où

- I_M est l'éclairement maximum du laser exprimé en W/cm^2
- E_p est l'énergie du photon en Joules
- $f(x,y,z)$ et $g(t)$ les distributions spatiale et temporelle de l'éclairement normalisées suivant les relations
  $f(0,0,0) = 1$ (44),
  le point d'éclairement maximum étant pris comme origine du repère
  $g(t_o) = 1$ (45)
  $t = t_o$ correspondant au sommet de l'impulsion laser

Grâce à ces deux hypothèses le nombre total d'ions créés pendant l'interaction est obtenu immédiatement par intégration de (42)

$$N_i = \int_{x,y,z,t} n_o\ \sigma_2\ F^2(x, y, z, t)\, dv\, dt$$

$$\boxed{N_i = n_o\ \sigma_2 \left(\frac{I_M}{E_p}\right)^2 V_2\ \tau_2} \qquad (46)$$

V_2 et τ_2 étant respectivement le volume et le temps d'interaction à l'ordre 2 définis par :

$$\begin{cases} V_2 = \int_{\text{volume d'interaction}} f^2(x, y, z)\, dv & (47) \\ \tau_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} g^2(t)\, dt & (48) \end{cases}$$

Si on veut exprimer Ni en fonction de paramètres expérimentaux directement mesurables, il nous reste alors à exprimer l'éclairement maximum I_M en fonction de l'énergie totale de l'impulsion laser $\mathcal{E}_L$. Pour cela il suffit de remarquer que l'énergie qui traverse un plan z perpendiculaire à l'axe du laser est la même, quel que soit z (le nombre de photons absorbés par le processus multiphotonique étant tout-à-fait négligeable devant le nombre total de photons contenus dans l'impulsion laser).

$$\text{Soit } \mathcal{E}_L = \int I\,[(x,y,z)t]\, dx\, dy\, dt = I_M \cdot \tau \cdot S_o \qquad (49)$$

avec

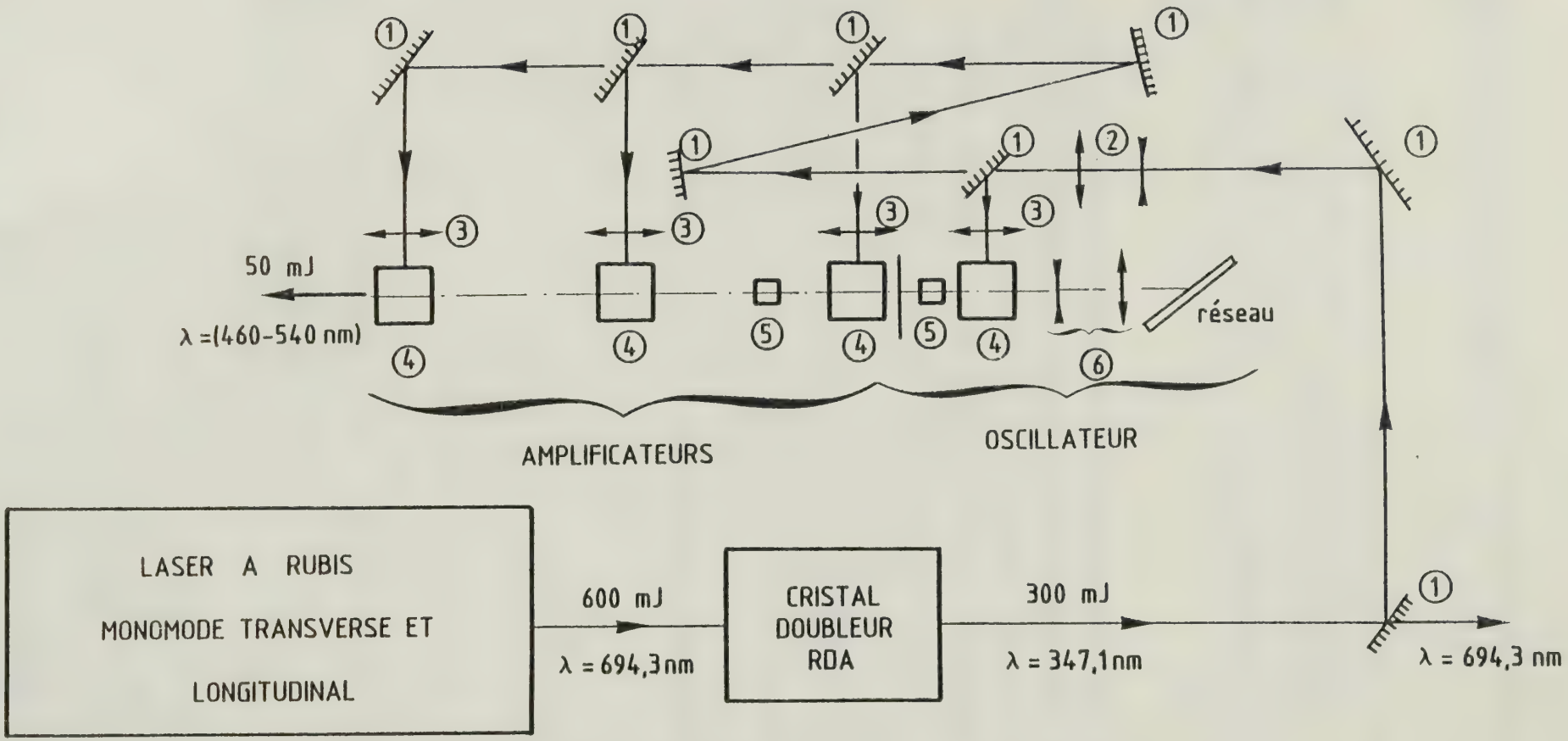
$$\begin{cases} \tau = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t)\, dt & (50) \\ S_o = \int f(x, y, z)\, dx\, dy\ ,\ \forall z & (51) \end{cases}$$

S_o étant la section focale du laser exprimée en cm^2.

On termine enfin le calcul en substituant dans (46) la valeur de I_n déduite de (49), ce qui permet d'exprimer σ_2 sous la forme :

$$\boxed{\sigma_2 = \frac{Ni}{n_o V_2} \times \left(\frac{E_p}{\mathcal{E}_L}\right)^2 \times \frac{\tau^2}{\tau_2} \times S_o^{\,2}} \qquad (52)$$

où l'on constate que la mesure de σ_2 se ramène donc à celle des paramètres expérimentaux S_o, V_2, τ, τ_2, $\mathcal{E}_L$, n_o et N_i,



9. Schéma du laser à colorant pompé par un laser à rubis doublé en fréquence

(1) Séparateurs de faisceaux

(2) Télescope d'entrée pour adapter le diamètre du faisceau de pompage

(3) Lentilles cylindriques pour focaliser le faisceau de pompage

(4) Cellules de colorant

(5) Systèmes disperseurs

(6) Télescope achromatique

(7) Miroir de sortie de l'oscillateur

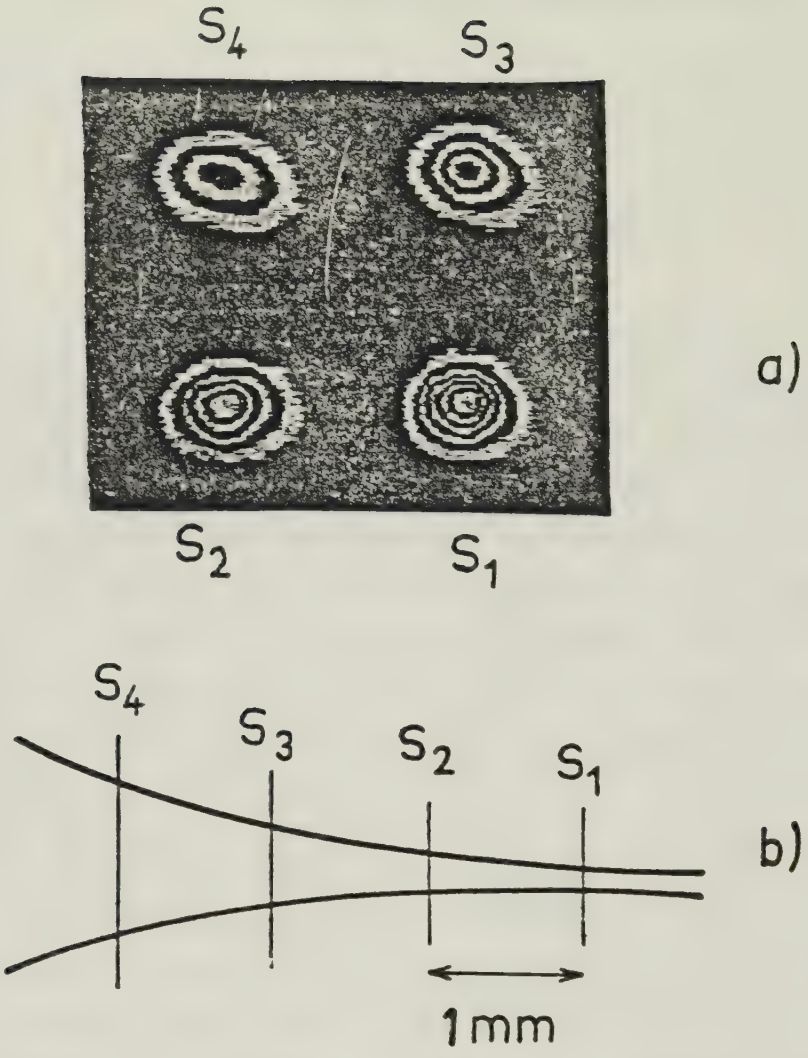
l'énergie du photon Ep étant directement reliée à la mesure de la longueur d'onde λ du rayonnement par $E_p = \frac{hc}{\lambda}$ (53).

III.B - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

III.B.1 - Description du laser - Mesure de ses caractéristiques

a) Le laser

L'expérience que nous voulons réaliser nécessite un laser accordable en longueur d'onde pouvant délivrer de fortes puissances. Nous utilisons donc un laser à colorant (schématisé sur la fig. 9) pompé par un laser à rubis doublé en fréquence à l'aide d'un cristal de RDA. Ce laser à colorant est composé d'un oscillateur de type Hänsch [39] et de trois cellules d'amplification, le rendement global en énergie étant voisin de 20 %. Grâce à la grande résolution du réseau, la largeur de raie du laser est voisine de 0,15 cm^{-1} sans Fabry-Pérot additionnel intra-cavité, la puissance maximale du laser étant 5 MW (50 mJ en 10 ns). La plage d'excursion en longueur d'onde - 460 à 540 nm - est couverte grâce à l'utilisation successive de deux colorants, les coumarines C481F et C500. Notons enfin que le laser à rubis qui nous sert à pomper le laser à colorant a été rendu monomode transverse de façon à pomper les cuves de colorant de façon la plus homogène possible. Par ailleurs, le temps de relaxation du colorant étant très court, la répartition temporelle de l'énergie du laser à colorant reproduit les fluctuations du laser de pompage. C'est pourquoi le laser à rubis a aussi été rendu monomode longitudinal de façon à supprimer les fluctuations dûes au pompage. (Néanmoins, l'impulsion du laser à colorant contient au moins 30 modes axiaux dont les battements induisent nécessairement des modulations à très haute fréquence - de l'ordre de 10GHz - dans la distribution temporelle de l'énergie).



10. Détermination de la section focale S_o et du volume d'interaction. Le faisceau laser est photographié en différents plans z_1, z_2, z_3, z_4,..., perpendiculaires à l'axe de propagation du laser. Les clichés sont ensuite analysés par microdensitométrie pour déterminer les lignes d'égale densité et en déduire la répartition spatiale de l'éclairement $f(x,y,z)$.

b) Mesure de la section focale So et du volume d'interaction d'ordre 2

Le faisceau du laser à colorant est focalisé dans l'enceinte d'interaction à l'aide d'une lentille-plan sphérique de 400 mm de focale. Le choix de l'optique de focalisation résulte en fait d'un compromis entre l'attrait d'un grand volume d'interaction intéressant donc un grand nombre de neutres et la nécessité d'un éclairement laser intense. La détermination de la distribution spatiale de l'éclairement est réalisée grâce à un dispositif photographique. La technique de mesure est schématisée sur la fig. 10 : on prend des photos de la région focale perpendiculairement à l'axe de propagation du laser (z), en déplaçant l'appareil photographique de 1 mm à chaque tir laser. Le dépouillement des différents clichés peut alors s'effectuer :

- soit par les méthodes traditionnelles de la microdensitométrie [40, 41] en déterminant les lignes d'égale densité de chaque cliché (fig. 10)

- soit en focalisant l'image transmise par un cliché sur un tube de prise d'images à mosaïque de silicium et en l'analysant avec un système composé principalement d'une mémoire digitale de 64 Kbytes et d'un microprocesseur 8080 [42].

Nous pouvons ainsi connaître la distribution $f(x,y,z)$ dans chaque plan z et calculer la section focale S_o et le volume d'interaction à l'ordre 2, V_2.

α) Mesure de S_o

Les mesures photométriques décrites précédemment nous permettent de déterminer le plan z où l'éclairement est maximum, de normaliser $f(x,y,z)$ conformément à (44) et de calculer S_o avec (51). Nous avons testé la précision de nos mesures en vérifiant que la valeur de S_o ne dépend pas du plan z dans lequel on se place pour faire la mesure, et en

ayant recours aux deux méthodes décrites plus haut, de sorte que l'erreur relative sur S_o est estimée à $\pm$ 4 % avec un niveau de confiance de 90 %.

β) Mesure de V_2

On peut mettre la relation (47) définissant V_2 sous la forme :

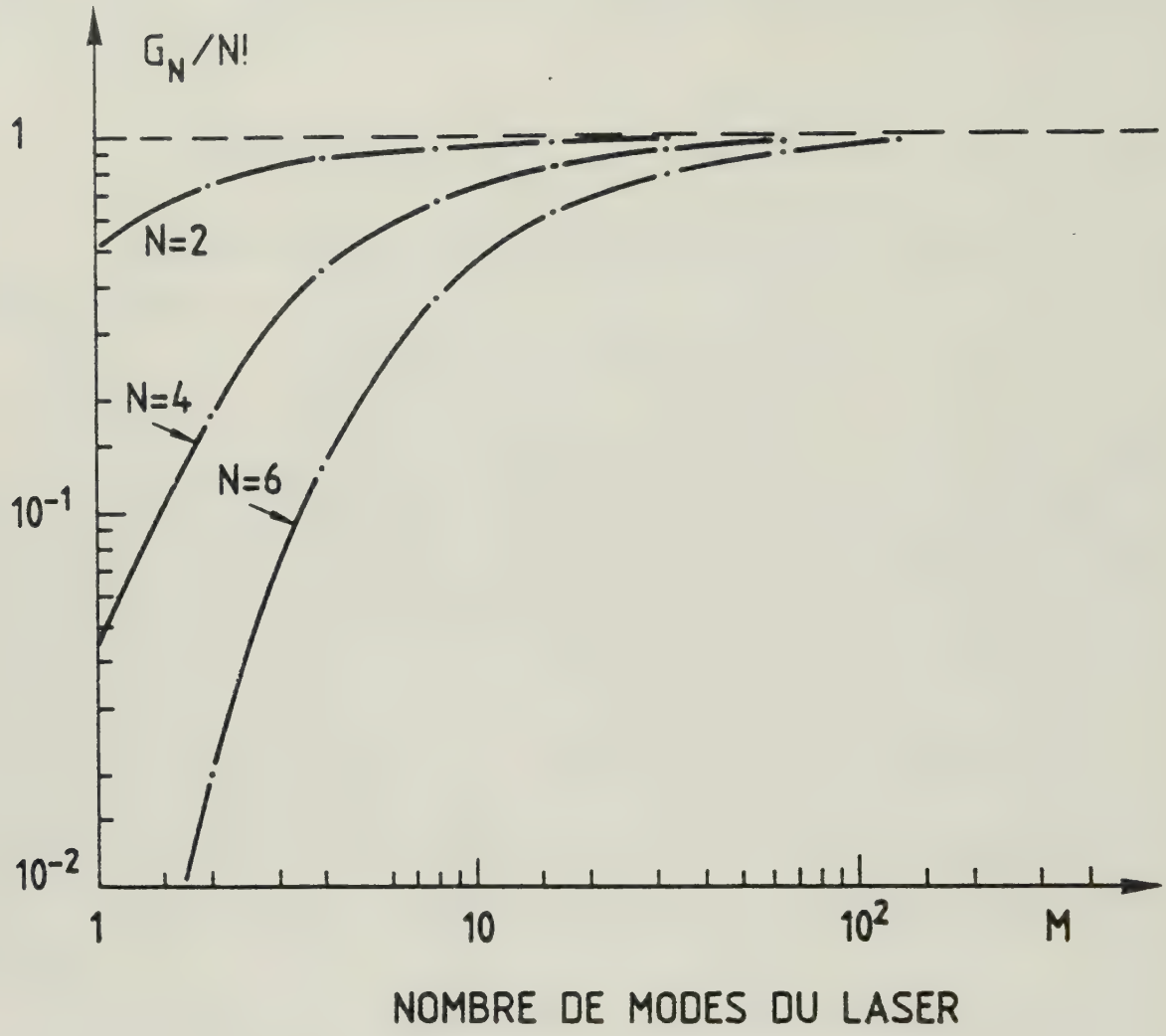
$$V_2 = \int S_2(z)\, dz \quad (54) \quad \text{avec} \quad S_2(z) = \int f^2(x,y,z)\, dx\, dy \quad (55)$$

Dès lors que la répartition spatiale de l'éclairement f(x,y,z) est connue en tout point du volume d'interaction on peut donc calculer $S_2(z)$ à l'aide de (55) et en déduire V_2 grâce à (54). Notons toutefois une difficulté particulière au calcul de V_2: il faut évidemment limiter le domaine d'intégration des relations (54) et (55) aux limites physiques imposées par le dispositif expérimental. Par exemple dans notre expérience, l'intégrale sur les variables x et z est limitée à $\pm$ 10 mm à cause du dispositif de collection tandis que l'intégrale sur y est limitée à $\pm$ 3 mm par la hauteur du jet atomique de césium.

Finalement, compte tenu des diverses sources d'erreur possibles, l'erreur relative sur V_2 est estimée à $\pm$ 8 % avec un niveau de confiance de 90 %.

c) Mesure de la durée de l'impulsion τ et du temps d'interaction d'ordre 2, T_2

Ces deux grandeurs sont directement liées à la distribution temporelle de l'éclairement g(t) par les relations (50) et (48). La mesure de g(t) est réalisée à l'aide d'une photodiode rapide (de 100 ps de temps de montée) connectée à un oscilloscope (Ferrisol OZ 100) de 2 GHz de bande passante. Appelons $g_m(t)$ la distribution temporelle mesurée (g(t) restant la distribution temporelle réelle). Il nous faut envisager deux cas différents :



11. Influence de la cohérence du laser. Lorsqu'à éclairement moyen constant on augmente le nombre M de modes du laser (supposés stationnaires et indépendants) la probabilité d'ionisation à N-photons est multipliée par $G_N(M)$: lorsque le laser est monomode $G_N = 1$; lorsque M est très grand, G_N tend vers N! ; pour des situations intermédiaires, la figure montre l'évolution du facteur $\frac{G_N(M)}{N!}$ en fonction de M pour le cas de l'ionisation à deux, quatre et six-photons.

- soit $g(t) = g_m(t)$ c'est-à-dire que les fluctuations de $g(t)$ sont entièrement résolues par l'oscilloscope, auquel cas τ et τ_2 sont effectivement calculés par application directe de (50) et (48)

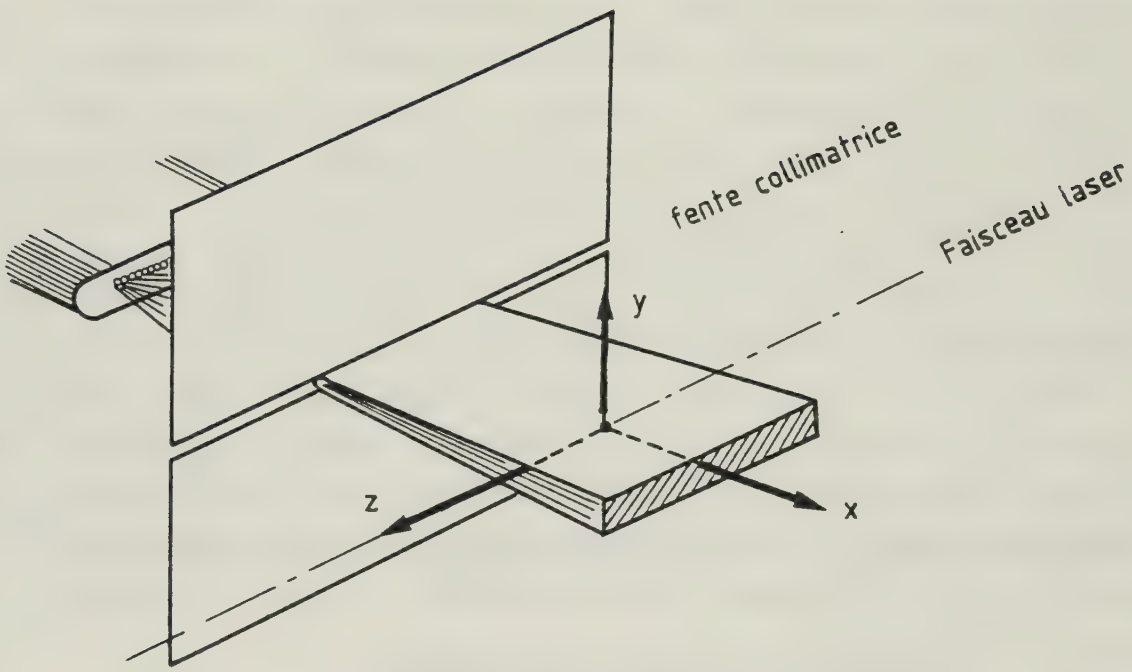
- soit $g(t) \neq g_m(t)$ ce qui est le cas lorsque l'impulsion laser contient de nombreux modes axiaux dont les battements induisent des fluctuations à très haute fréquence. Ce problème, qui est celui de la cohérence du rayonnement laser, a déjà fait l'objet de très nombreux travaux. Dans le cas de la lumière incohérente, on montre (43) que la probabilité d'ionisation à N-photons est accrue à éclairement moyen constant - par un facteur $G_N = N!$, par rapport au cas de la lumière cohérente (laser monomode). Pour des situations intermédiaires, on peut se reporter au travail de Debethune [44] qui a calculé le comportement du terme correctif en fonction du nombre de modes du laser. En ce qui nous concerne, l'impulsion laser contient environ 30 modes axiaux et la figure 11 montre clairement que ce terme correctif doit être pris égal à 2!. Pratiquement la procédure consiste donc à calculer une durée d'impulsion mesurée $\tau_{(m)}$ et un temps d'interaction à l'ordre 2, mesuré, $\tau_{2(m)}$ définis par :

$$\tau_{(m)} = \int_{-\infty}^{+\infty} g_m(t)\, dt \quad (56) \text{ et } \tau_{2(m)} = \int_{-\infty}^{+\infty} g^2{}_m(t)\, dt \quad (57)$$

et à remplacer le rapport $\left(\frac{\tau^2}{\tau_2}\right)$ figurant dans (52) par

$$\left(\frac{\tau^2_{(m)}}{\tau_{2(m)}} \times 1/2!\right)$$

Finalement, nous estimons que les erreurs de mesure ainsi que les fluctuations de τ et τ_2 d'un tir laser à l'autre restent inférieures à $\pm$ 3 % avec un niveau de confiance de 90 %.



12. Schéma de principe du jet atomique multicanal. La fente collimatrice à ouverture symétrique, est réglable de l'extérieur, ce qui permet de déterminer l'épaisseur du jet dans la zone d'interaction (environ 6 mm). Elle est refroidie à 77°K pour condenser les atomes de césium et réduire ainsi la pollution de l'enceinte. z est l'axe de propagation du laser, x celui du jet, y la direction visée par le système de collection d'ions.

d) Mesure de l'énergie laser $\mathcal{E}_L$

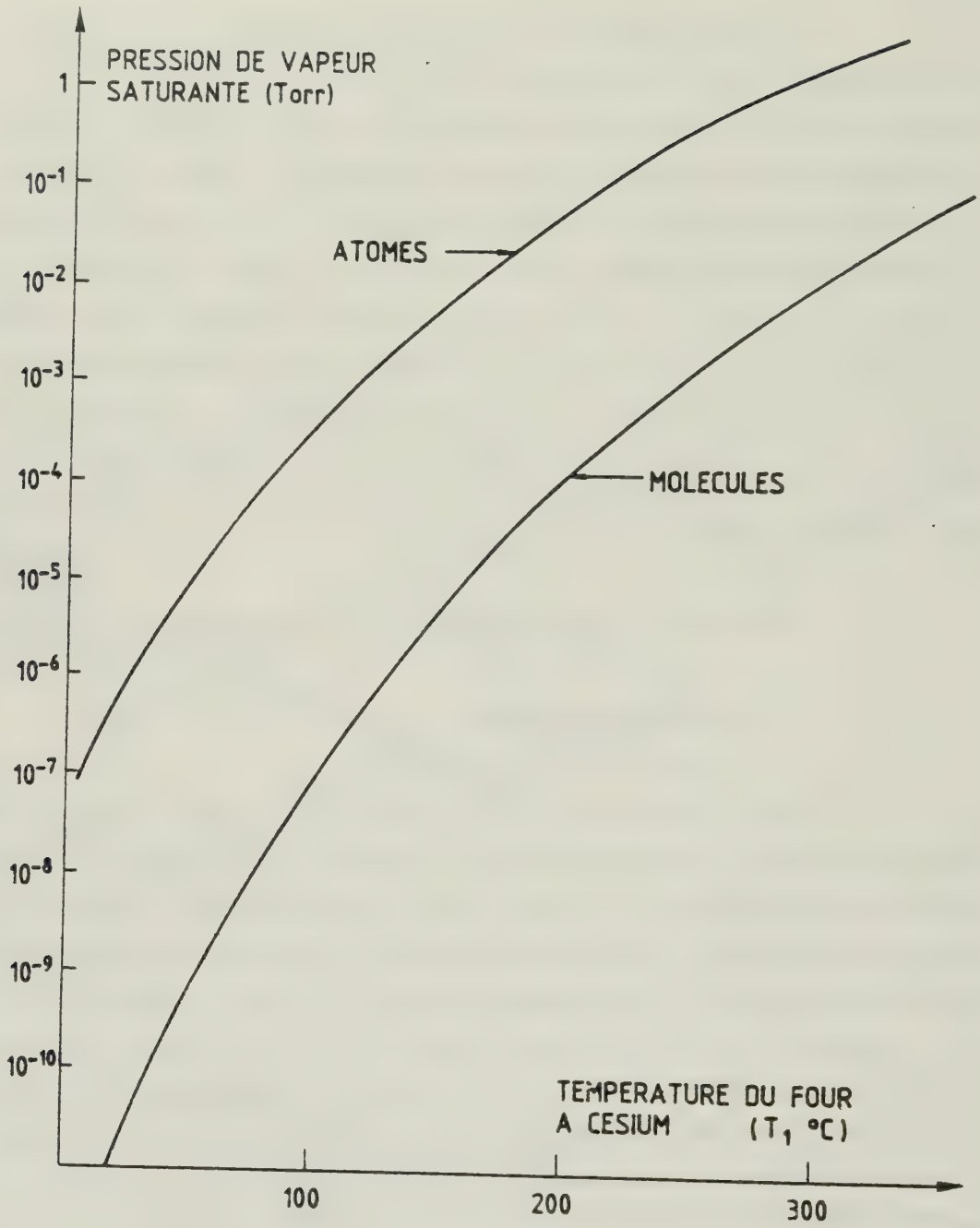
Il nous reste un dernier paramètre du laser à déterminer, c'est l'énergie totale contenue dans une impulsion. Ceci est réalisé à l'aide d'un calorimètre à disque absorbant en volume de marque Scientech, modèle 38.01.01. Cet appareil présente l'avantage qu'il n'est pas nécessaire d'atténuer le faisceau laser puisqu'il peut mesurer en direct jusqu'à 3,3 J/cm^2. Il est par ailleurs équipé d'une résistance chauffante très précisément calibrée qui permet donc une comparaison facile entre l'énergie lumineuse à mesurer et une énergie électrique de référence (délivrée par un étalon de tension par exemple). Nous estimons de ce fait que la précision des mesures d'énergie est de $\pm$ 3 %.

III.B.2 - Description du jet atomique - Mesure de n_o

a) Le jet atomique

Nous avons choisi d'utiliser un jet atomique de césium plutôt qu'une enceinte à pression de vapeur saturante, parce qu'en équipant le jet d'un surchauffeur on peut faire varier le rapport des populations atomique et moléculaire et donc identifier un signal ionique donné. La cible est un jet atomique de forme plane émis par un effuseur multicanal représenté sur la fig. 12. L'effuseur contient 32 tubes, de longueur l = 6 mm et de diamètre intérieur 2a = 0,48 mm, disposés suivant une seule rangée horizontale. Ce dispositif permet d'augmenter le volume dans lequel la densité de neutres est maximale et de simplifier les problèmes d'alignement du laser,du jet et du dispositif de collection.

En sortie de l'effuseur, le jet atomique est diaphragmé par une fente collimatrice refroidie à une température de 77°K. Cette fente est munie de lèvres à ouverture symétrique, réglable de l'extérieur, ce qui permet de déterminer l'épaisseur du jet dans la zone d'interaction.



13. Variation des pressions partielles de vapeur saturante de Cs et Cs_2 en fonction de la température T_1 du four de césium [45].

La température du four de césium a été fixée à 110°C ce qui réalise un compromis entre deux motivations :

- obtenir une densité d'atomes la plus forte possible de façon à avoir des signaux ioniques confortables (et donc un bon rapport signal/bruit)

- et maintenir le rapport des populations molécules/atomes le plus faible possible.

En effet, comme on peut le constater sur la fig. 13, la pression de vapeur saturante de Cs_2 croît plus rapidement avec la température que la pression de vapeur saturante de Cs, de sorte que le rapport

$$\frac{p(Cs_2)}{p(Cs)}$$

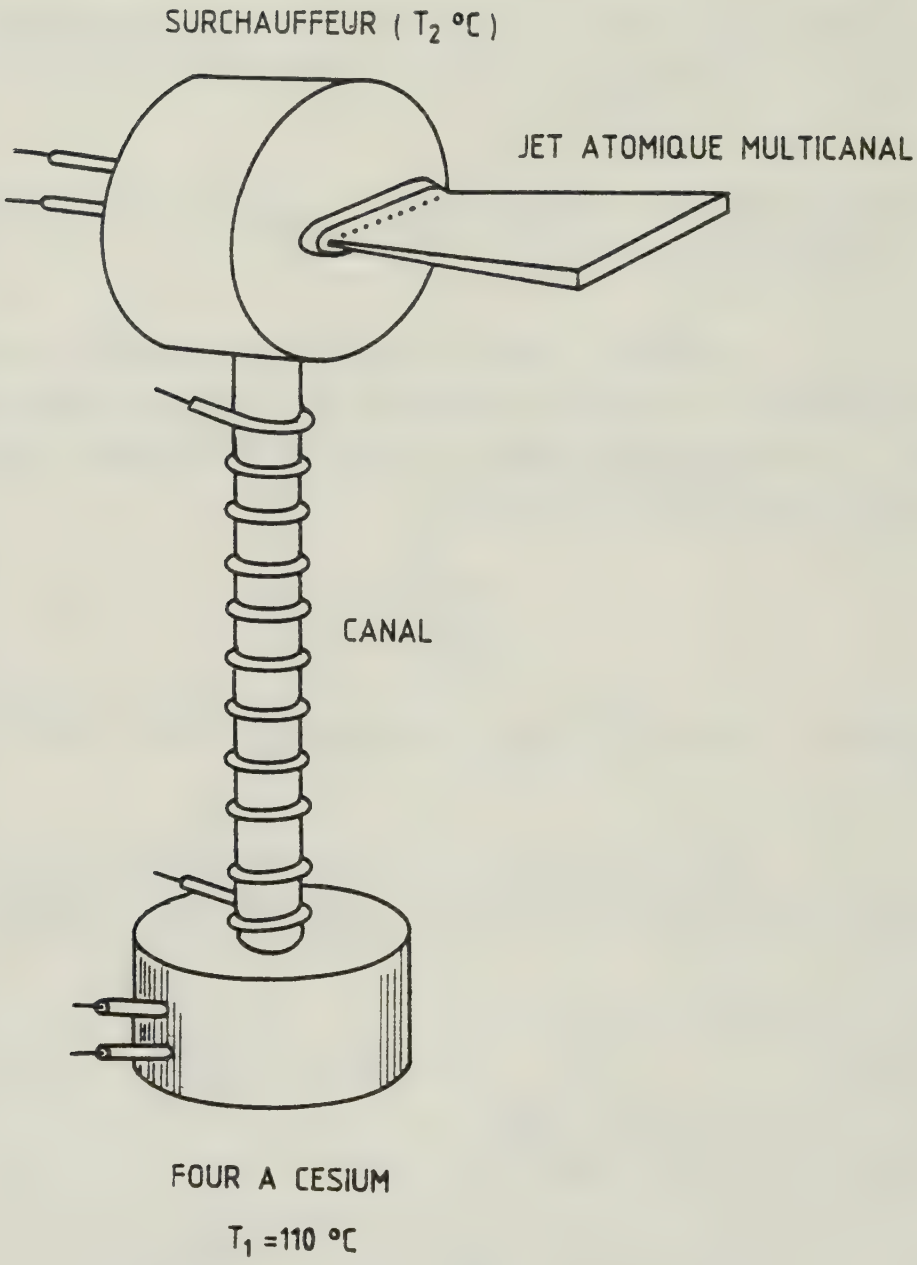
augmente lorsqu'on élève la température du four de césium [45].

En fait à 110°C, les pressions de vapeur saturante atomique et moléculaire sont respectivement égales à

$$p_{(Cs)}^{110°C} = 10^{-3} \text{ torr} \qquad p_{(Cs_2)}^{110°C} = 3{,}2\ 10^{-7} \text{ torr}$$

$$\text{d'où } R = \frac{p(Cs_2)}{p(Cs)} = 3{,}2 \times 10^{-4} \quad (58)$$

Nous verrons plus loin qu'à cause du caractère résonnant du processus d'ionisation-dissociation des molécules le rapport R est encore bien trop élevé et qu'il est impératif de réduire au minimum la population de Cs_2, tout en gardant constante la population de Cs. Nous disposons pour cela de deux méthodes que l'on peut utiliser séparément ou conjointement et que nous allons décrire maintenant : ce sont la dissociation thermique et la photodécomposition des molécules de césium.



14. Schéma de principe d'un four à césium muni d'un surchauffeur. Trois enroulements chauffants permettent de réguler indépendemment les températures du four, du canal et du surchauffeur. Les conditions optimales de fonctionnement du surchauffeur sont obtenues pour T_2 = 350°C.

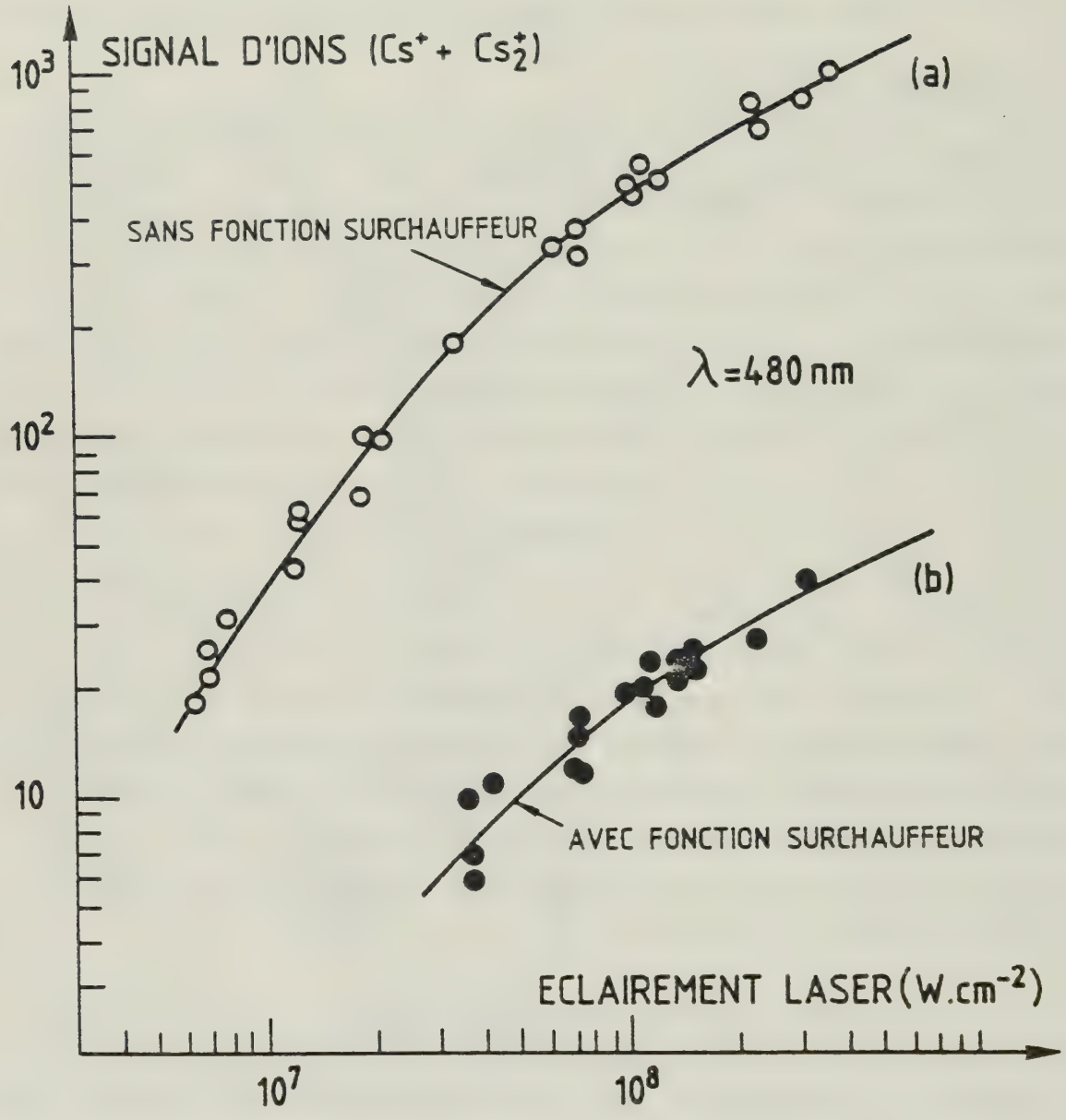
b) Réduction de la composante moléculaire par dissociation thermique

Cette méthode est basée sur le fait que la réaction

$$Cs_2 \rightarrow 2\ Cs$$

exige l'apport de l'énergie de dissociation ; elle est donc endothermique et par conséquent une élévation de température - en l'absence de phase liquide - tend à diminuer la composante moléculaire. Le schéma de principe est présenté sur la fig. 14 : on dispose de deux compartiments - le four et le surchauffeur - qui sont découplés thermiquement par un long canal. On stabilise la température du four à T_1 (110°C) ce qui détermine le point d'équilibre entre les phases liquide et gazeuse et donc aussi l'intensité du jet. Le surchauffeur (ou chambre de dissociation) est porté à quelques centaines de degrés au-dessus de T_1, et sa configuration est telle que les particules - Cs ou Cs_2 - ont une grande probabilité de choc sur les parois avant de s'échapper par les fentes du nez de jet. Le transit de la vapeur alcaline à travers le surchauffeur permet donc de réduire la composante moléculaire du jet par dissociation thermique, sans changer de façon significative la densité d'atomes (puisque le nombre total de molécules à dissocier ne représente que quelques dix-millièmes de la population atomique).

Malheureusement l'efficacité d'un tel système est limitée à cause des collisions entre particules qui peuvent permettre à certaines molécules de s'échapper du surchauffeur sans en percuter les parois, le libre parcours moyen n'étant que de quelques millimètres. Ce processus engendre donc un taux de fuite de molécules qui rend inutile l'élévation de la température du surchauffeur au-delà d'une certaine limite. Par ailleurs si on élève T_2 au-dessus de 400°C, on voit apparaître des effets thermoélectriques au niveau des enroulements chauffants ainsi qu'un entraînement de la température du four de césium. Ces diverses considérations nous ont montré que la température optimale de fonctionnement du surchauffeur se situe aux environs de 350°C.



15. Démonstration de l'efficacité du surchauffeur. Variation du nombre total d'ions ($Cs^+ + Cs_2^+$) créés par ionisation-dissociation des molécules, en fonction de l'éclairement laser : (a) sans fonction surchauffeur (T_2 = 110°C) ; (b) avec fonction surchauffeur (T_2 = 350°C). La forme des courbes (a) et (b) traduit la saturation du phénomène d'ionisation-dissociation. La translation verticale entre (a) et (b) montre que la composante moléculaire est réduite par un facteur d'environ 25 lors de la mise en route du surchauffeur.

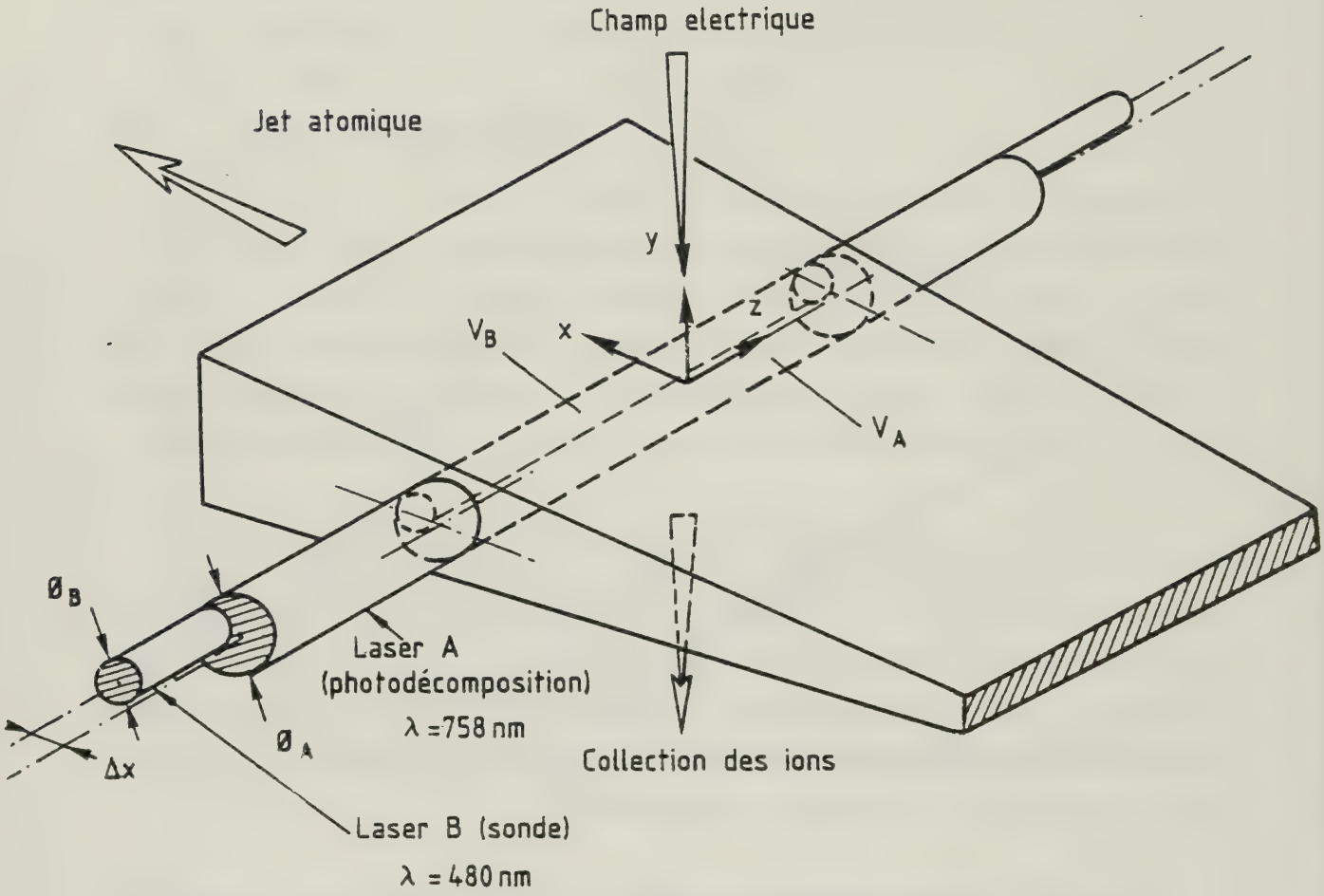
Sur la figure 15, nous avons cherché à mettre en évidence l'efficacité du surchauffeur en choisissant les conditions expérimentales favorisant l'ionisation des molécules : nous avons choisi $\lambda = 480$ mm qui appartient à une bande d'absorption de Cs_2 et défocalisé le laser à colorant pour obtenir un grand volume d'interaction. Dans ces conditions, la probabilité d'ionisation des atomes est tout-à-fait négligeable. Nous avons porté sur la figure le nombre total d'ions ($Cs^+ + Cs_2^+$) créés par ionisation-dissociation des molécules. La courbe (a) est obtenue en gardant T_2 égal à T_1, c'est-à-dire en supprimant la fonction surchauffeur ; par contre pour la courbe (b) nous avons stabilisé T_2 à 350°C, T_1 restant le même qu'en (a). La forme des courbes (a) et (b) traduit le fait que les phénomènes d'ionisation-dissociation de Cs_2 sont complètement saturés à ce niveau d'éclairement.

De la translation verticale des courbes (a) et (b), on peut déduire que la composante moléculaire a été réduite d'un facteur d'environ 25 par dissociation thermique et que dans ces conditions le rapport des populations de Cs_2 et de Cs a donc été ramené à environ 10^{-5}. S'il s'avère nécessaire d'abaisser encore la composante moléculaire, il faut alors recourir à d'autres méthodes.

c) Réduction de la composante moléculaire par photodécomposition

La méthode de réduction de la composante moléculaire que nous présentons ici peut être utilisée seule ou conjointement à la précédente. Elle consiste (fig. 16) à utiliser, parallèlement au laser principal B, un laser auxiliaire A dont le rôle est de photodécomposer les molécules présentes dans le volume d'interaction V_B quelques instants avant l'interaction principale [46] . Pour que cette technique offre une efficacité optimale, il faut remplir différentes conditions :

α) il importe d'abord de choisir une longueur d'onde



16. Positions respectives du laser auxiliaire A qui assure la photodécomposition des molécules et du laser sonde B. Les diamètres des faisceaux A et B sont $\emptyset_A$ = 2mm et $\emptyset_B$ = 1 mm. L'axe du laser A est placé en amont de celui de B de la distance Δx = 0,6 mm.

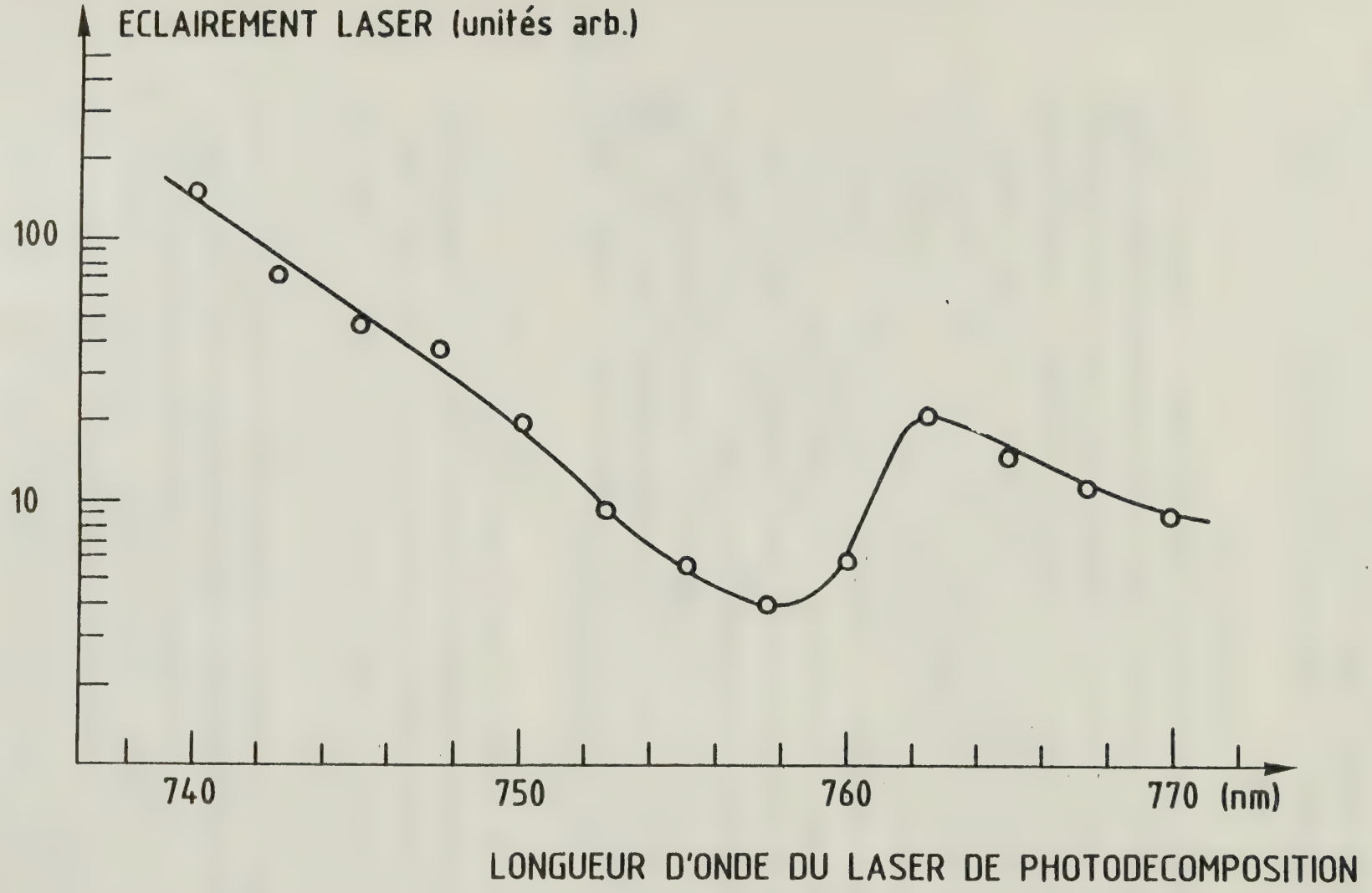
du laser A qui soit très fortement absorbée par les molécules et le moins possible par les atomes (1). Pour cela nous nous sommes référés à un article de Gupta et al (1977) [47] suivant lequel la plus forte bande d'absorption de Cs_2 est la bande $B' \Pi u \leftarrow X^1\Sigma_g$ dont la longueur d'onde centrale est 760 nm à 550°K.

Nous avons donc réalisé un laser à colorant utilisant une cuve de carbazine 122, pompée par le 1° harmonique d'un laser à verre dopé au néodyme. A l'aide d'un prisme intra-cavité nous avons fait varier la longueur d'onde d'émission de ce laser de façon à déterminer celle pour laquelle l'ionisation de Cs_2 est la plus aisée. Les résultats de cette expérience sont représentés sur la fig. 17 où nous avons exprimé en fonction de la longueur d'onde du laser A, l'éclairement laser nécessaire à créer un nombre d'ions constant. Cette expérience préliminaire nous montre ainsi que la longueur d'onde la plus efficace pour ioniser Cs_2 est 758 nm, ce qui correspond à une énergie de photon de 1,64 eV. Etant donné que le potentiel d'ionisation de Cs_2 est compris entre 3,592 et 3,821 eV (Hupert et Hertzberg, 1979) [48] , l'ionisation de Cs_2 nécessite donc l'absorption d'au moins 3 photons à cette longueur d'onde.

β) Il importe aussi d'optimiser le retard T du tir du laser B par rapport au tir du laser A. Ce retard doit être choisi suffisamment court pour que de nouvelles molécules n'aient pas le temps d'envahir le volume d'interaction

---

(1) Remarque : La longueur d'onde de 480 nm aurait pu convenir parfaitement, puisqu'elle correspond à la fois à une bande d'absorption de la molécule et à une fenêtre de transmission de l'atome de césium. Malheureusement le décalage temporel de plusieurs microsecondes entre les tirs des deux lasers à colorant interdisait de les exciter avec le même laser de pompage, et par ailleurs nous ne disposions pas de deux lasers à rubis doublés en fréquence.

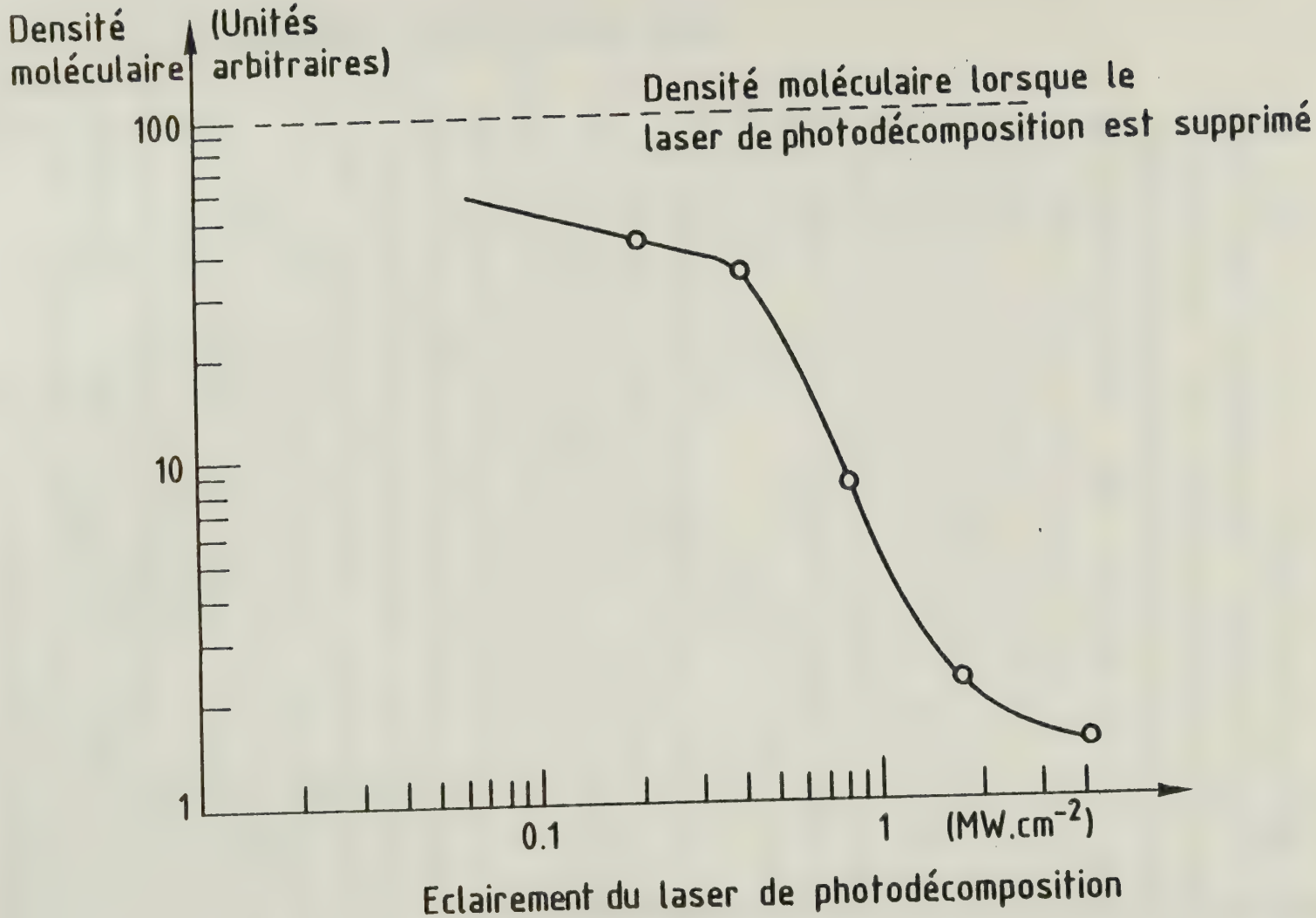


17. Ionisation de Cs_2 par le laser de photodécomposition. Variation de l'éclairement laser nécessaire à créer un nombre d'ions constant, en fonction de la longueur d'onde laser. La probabilité d'ionisation est maximale autour de 758 nm.

V_B avant le tir du laser B ; d'un autre côté, T doit être assez long pour qu'on puisse résoudre sur un oscilloscope les signaux ioniques créés par les lasers A et B. La durée de ces signaux étant d'environ 0,5 µs (ces signaux pouvant même être beaucoup plus longs lorsqu'on atteint la zone de saturation) nous avons choisi T = 3 µs.

γ) Il faut enfin disposer d'une puissance suffisante du laser A pour "nettoyer" complètement un grand volume autour de la zone d'interaction principale et s'affranchir ainsi des problèmes liés aux défauts de synchronisation des deux lasers aussi bien que de ceux liés à la distribution des vitesses des molécules du jet. On peut noter sur la fig. 16 que l'axe du laser A a été placé 0,6 mm en amont de l'axe du laser B pour tenir compte de l'écoulement du jet. En effet, le volume V_A qui s'est trouvé débarrassé de ses molécules à l'instant t_A (tir du laser A) et qui se déplace à environ 200 m/s (vitesse quadratique moyenne des molécules du jet) se trouve ainsi centré au mieux par rapport à V_B à l'instant $(t_A + T)$ du tir du laser B.

Dans les conditions normales de fonctionnement, le laser A sert donc à "préparer" le jet atomique, le laser B étant lui utilisé pour étudier le processus atomique intéressé. En fait pour mettre en évidence la photodécomposition des molécules, nous avons ici utilisé le laser B comme laser sonde. Pour cela nous l'avons focalisé en dehors du jet atomique de sorte qu'il "éclaire" un grand volume (et donc un grand nombre de molécules) et que l'éclairement dans ce volume (environ 200 MW/cm^2) soit suffisamment faible pour qu'on puisse négliger l'ionisation des atomes de césium. Dans ces conditions le signal d'ions ($Cs^+ + Cs_2^+$) créés par le laser B est donc directement proportionnel à la population résiduelle de molécules qui ont "survécu" à l'interaction avec le laser A. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la réduction de la densité de molécules obtenu grâce au laser additionnel A. En fonction de l'éclairement I_A, la courbe de la fig. 18 présente deux zones de comportement très différent :



18. Démonstration de l'efficacité du laser de photodécomposition. Variation de la densité moléculaire résiduelle dans V_B après interaction avec le laser A, en fonction de l'éclairement I_A. 98,5 % des molécules ont été décomposées pour I_A = 5 MW/cm^2. Le délai entre les tirs des lasers A et B est de 3 µs.

- lorsque I_A est inférieur à 0,4 MW/cm^2, la population de molécules décroît lentement avec I_A, le signal ionique dû au laser A étant par ailleurs en-dessous de notre seuil de détectivité. Et pourtant pour I_A = 0,4 MW/cm^2 la densité de molécules a été réduite par un facteur 3. La photodécomposition s'effectue donc essentiellement par photodissociation à ce niveau d'éclairement (cf. appendice B4).

- par contre lorsque I_A est supérieur à 0,4 MW/cm^2 la densité de molécules décroît très rapidement avec I_A tandis que le signal d'ions créés par le laser A croît dans les mêmes proportions. La photodécomposition des molécules est donc assurée principalement par photoionisation. Enfin lorsque I_A dépasse 1,5 MW/cm^2, on atteint la saturation du phénomène d'ionisation, plus de 95 % des molécules ayant été décomposées. Nous nous sommes par ailleurs assurés que la probabilité d'ionisation des atomes reste tout-à-fait négligeable, même à 5 MW/cm^2. Pour cela nous avons vérifié que le signal d'ions Cs^+ ne s'accroît pas lorsqu'on accorde la résonance sur les niveaux 7d 3/2 et 7d 5/2 correspondant respectivement à : λ = 767,8 et 767,2 nm.

On peut se demander pourquoi la densité de molécules dans le jet ne tombe pas à zéro pour les plus fortes puissances du laser de photodécomposition. Pour répondre à cette question il faut tenir compte du fait que la densité de molécules mesurée est une densité moyennée sur le volume d'interaction du laser sonde. Il est très probable en fait que la densité locale, au coeur de ce volume, soit beaucoup plus faible qu'en certaines zones frontières du volume. En effet, du fait que les lasers A et B ne sont pas déclenchés simultanément, il est possible qu'une fraction des molécules qui a une vitesse nettement supérieure à la vitesse moyenne puisse être présente dans V_B sans avoir interagi avec le laser A. L'efficacité du laser de photodécomposition est alors d'autant plus grande que le volume "nettoyé" est grand devant le volume d'interaction du laser sonde.

En conclusion nous avons montré que la densité moyenne de molécules dans le volume d'interaction du laser sonde a pu être réduite par un facteur d'environ 65 grâce au laser de photodécomposition. Nous pensons cependant que dans les conditions normales de fonctionnement où le laser B est finement focalisé dans le jet atomique (au lieu de servir de laser sonde) l'efficacité de la méthode de photodécomposition peut être encore bien meilleure.

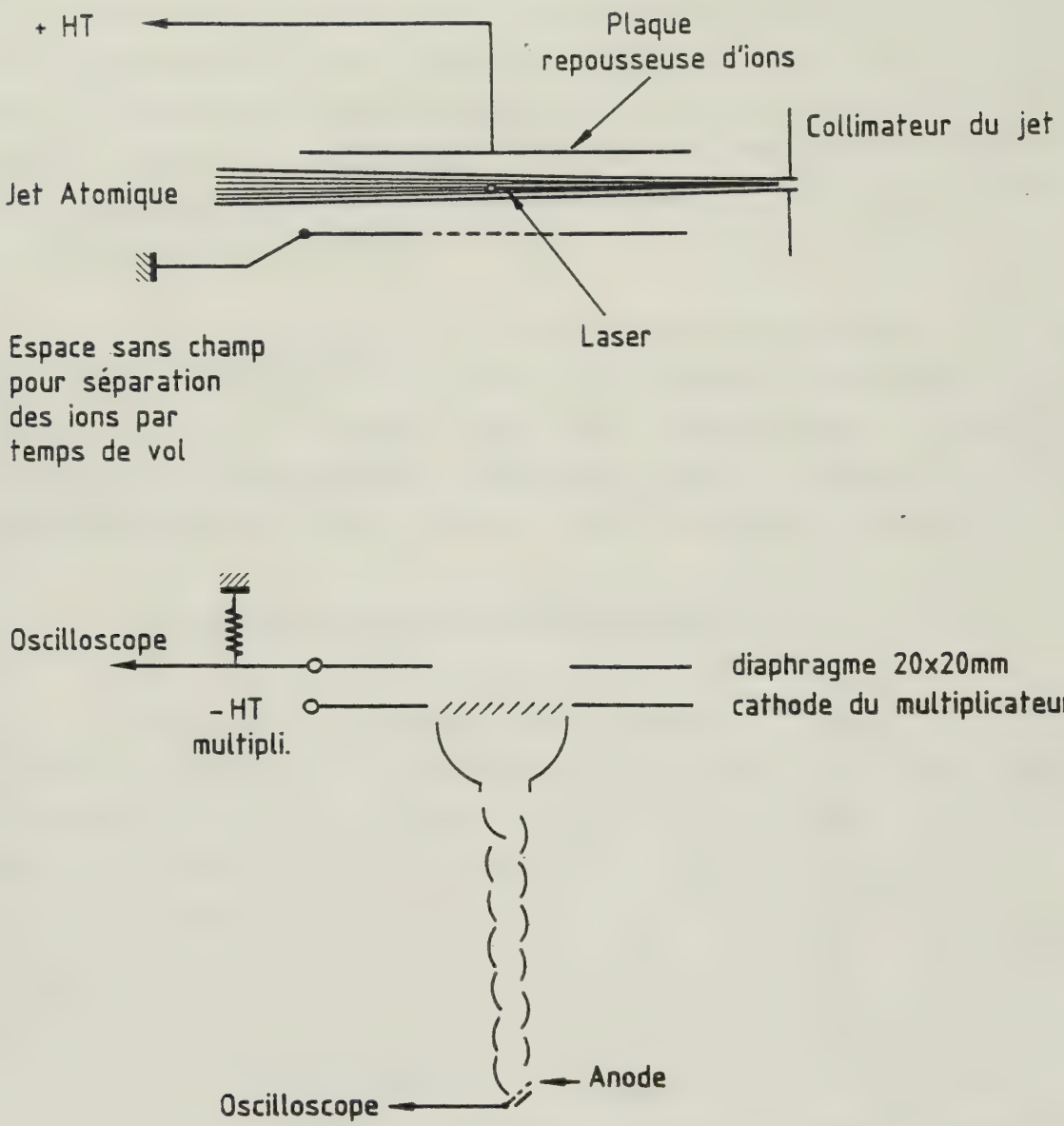
Signalons enfin que cette méthode peut être utilisée avec un jet atomique comme avec une enceinte à pression de vapeur saturante et qu'elle peut être couplée avec la méthode de dissociation thermique permettant ainsi de réduire la composante moléculaire par plus de trois ordres de grandeur.

d) Mesure de la densité atomique dans le jet

La densité atomique est mesurée à l'aide d'un détecteur à ionisation de surface que l'on peut déplacer dans le volume focal pour l'amener en coïncidence avec l'axe du laser. Ce détecteur est un ruban de tungstène dont la surface est perpendiculaire à la direction de propagation du jet atomique. La température du filament (1200°K) est gardée constante sur longueur égale au double de la portion qui plonge effectivement dans le jet atomique ; elle est par ailleurs suffisamment élevée pour assurer une efficacité d'ionisation de surface voisine de l'unité. Lorsqu'on prend en compte les incertitudes sur la distribution de vitesse des atomes, sur le rendement d'ionisation et le rendement de collection des ions, on peut considérer que la densité de neutres est mesurée avec une précision de $\pm$ 12 %.

III.B.3 - Description du système de collection - Mesure de N_i

Les ions créés lors de l'interaction atomes-photons sont accélérés par un champ électrique continu de 1000 V/cm régnant entre une plaque et une grille que l'on a choisies



19. Schéma du dispositif de collection. Les ions créés sont accélérés par un champ de 1000 V/cm vers la cathode d'un multiplicateur d'électrons, à travers une grille de grande transparence (0,77) et après un parcours de 9 cm dans un espace sans champ. Le diaphragme permet de s'assurer que tous les ions créés tombent bien sur la cathode.

de grandes dimensions de façon à assurer un champ homogène dans toute la zone d'interaction (fig. 19). Les ions traversent un espace sans champ de 9 cm, destiné à séparer par temps de vol les ions Cs^+ de tous les autres ions parasites, et sont finalement collectés sur la cathode d'un multiplicateur d'électrons secondaires de 22 x 22 mm de section ; le signal ionique peut être mesuré soit au niveau de la cathode soit au niveau de l'anode de façon à déterminer le gain du multiplicateur d'électrons secondaires.

La mesure de sections efficaces en valeur absolue impose de connaître le nombre total d'ions créés pendant une impulsion laser et donc de mesurer la transmission de la grille et de s'assurer que les trajectoires ioniques sont bien parallèles entre elles et perpendiculaires aux plaques. Pour cela on sonde les limites du paquet d'ions en translatant la lentille de focalisation le long de l'axe du laser et en guettant l'apparition d'un signal d'ions sur un diaphragme de 20 x 20mm placé juste devant la cathode (fig. 16).

Notons enfin que nous avons choisi un gain faible (environ 2000) pour le multiplicateur d'électrons secondaires de façon qu'il existe un éclairement laser moyen pour lequel le signal d'ions soit mesurable successivement sur la cathode et sur l'anode. Pour effectuer la mesure du gain du multiplicateur, nous accordons la longueur d'onde du laser à colorant sur la résonance sur le niveau 7p 1/2 ce qui nous permet d'obtenir des signaux confortables même au niveau de la cathode. Nous avons de plus vérifié régulièrement la mesure de ce gain pour détecter une éventuelle dérive due à la pollution par le césium.

Compte tenu des incertitudes sur l'efficacité de collection des ions, sur la transmission de la grille et sur le gain du multiplicateur d'électrons secondaires, l'erreur relative sur N_i est estimée à $\pm$ 15 % avec un niveau de confiance de 90 %.

III.B.4 - Erreur relative sur les sections efficaces

On peut considérer que les erreurs sur les différents paramètres sont indépendantes et donc calculer l'erreur relative sur σ_2 (eq. 66) par :

$$\frac{\delta\sigma_2}{\sigma_2} = \left[\left(\frac{\delta N_i}{N_i}\right)^2 + \left(\frac{\delta n_o}{n_o}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_2}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{2\delta \mathcal{E}_L}{\mathcal{E}_L}\right)^2 + \left(\frac{2\delta\tau}{\tau}\right)^2 + \left(\frac{\delta\tau_2}{\tau_2}\right)^2 + \left(\frac{2\delta S_o}{S_o}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \quad (59)$$

soit

$$\boxed{\frac{\delta\sigma_2}{\sigma_2} = \pm\ 24\ \%} \quad (60)$$

avec un niveau de confiance de 90 %

les erreurs ainsi que les valeurs moyennes des différents paramètres étant rassemblées dans le tableau III

	N_i	n_o	V_2	S_o	τ	τ_2	$\mathcal{E}_L$
Valeur moyenne typique	10^4	$2{,}5\times10^9$	10^{-4} cm^3	10^{-4} cm^2	10 ns	7,1 ns	10 mJ
Erreur relative (±)	15%	12%	8%	4%	3%	3%	4%

TABLEAU III

Valeur moyenne typique et erreur relative sur les différents paramètres expérimentaux.

CHAPITRE IV

- RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

IV.1 - COMPETITION ENTRE LES PROCESSUS ATOMIQUE ET MOLECULAIRE POUR LA PRODUCTION DU Cs^+

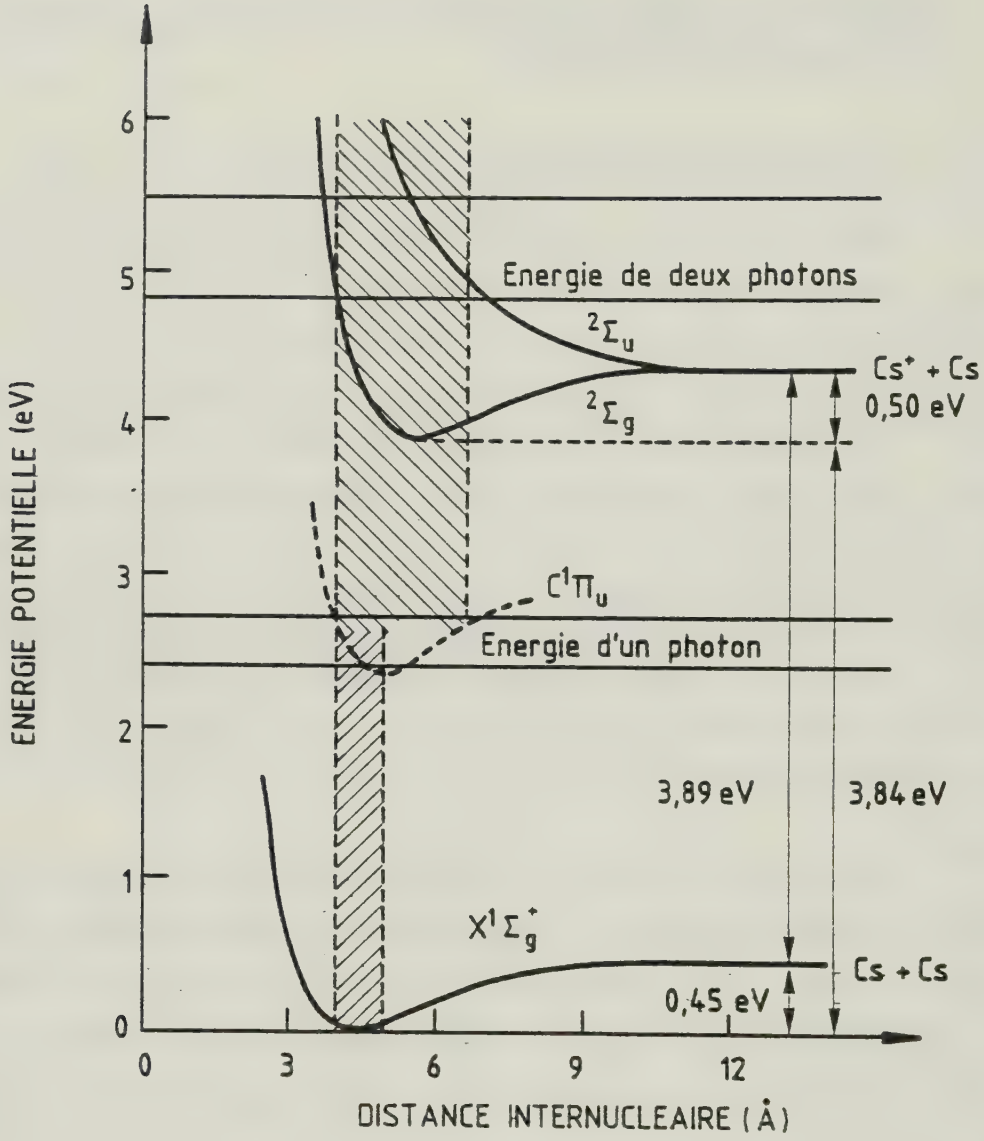
a) Etude du processus moléculaire

Nous nous sommes efforcés de montrer au chapitre précédent comment mesurer les différents paramètres de l'interaction laser-atomes et quelle précision nous étions en droit d'espérer, dans ces conditions, d'une mesure de section efficace à deux-photons. Il existe cependant une autre source d'erreur bien plus conséquente que nous n'avons pas pris en compte dans ce calcul d'erreur : en effet, du fait de l'antirésonance, le signal d'ions Cs^+ provenant de l'ionisation de l'atome de césium (processus atomique) est nécessairement faible et il peut se trouver masqué par des processus parasites dont la section efficace est beaucoup plus grande que celle du processus atomique.

Dans le cas des alcalins nous avons vu que le jet atomique contient toujours une composante moléculaire que l'on peut réduire par dissociation thermique mais non supprimer totalement ; ceci est d'autant plus gênant avec le césium que l'énergie de photon pour laquelle la section efficace du processus atomique est minimale tombe malencontreusement dans une bande d'absorption privilégiée de la molécule, la bande $C^1\,\Pi u \leftarrow X^1\Sigma g$.

Par absorption d'un deuxième photon, la molécule peut alors être ionisée et donner, conformément aux courbes de potentiel de la fig. 20 [49] :

- soit un ion Cs_2^+ par excitation sur la courbe de potentiel attractif $2\Sigma g$
- soit directement un ion Cs^+ par excitation sur la courbe de potentiel répulsif $2\Sigma u$ ou sur la partie répulsive de la



20. Principe de l'ionisation-dissociation de Cs_2 à 480 nm. Par absorption d'un premier photon d'énergie environ 2,6 eV, la molécule de Cs_2 se trouve excitée sur la courbe de potentiel $C^1\Pi u$; l'absorption d'un deuxième photon provoque l'ionisation de Cs_2 soit en Cs^+ soit en Cs_2^+. La section efficace du processus $Cs_2 + 2\ E_p \rightarrow Cs^+$ est de l'ordre de 5×10^{-42} $cm^4 s$ à 2,6 eV [49].

courbe $2\Sigma g$. Ce dernier canal est rendu possible du fait de l'élargissement de la zone de Franck-Condon au niveau de la courbe de potentiel $C^1\Pi u$.

Par ailleurs il est aussi possible que l'ion Cs_2^+ puisse absorber un troisième photon et soit dissocié en $Cs^+ + Cs$. L'ensemble de ces différentes réactions peut être résumé par le diagramme suivant :

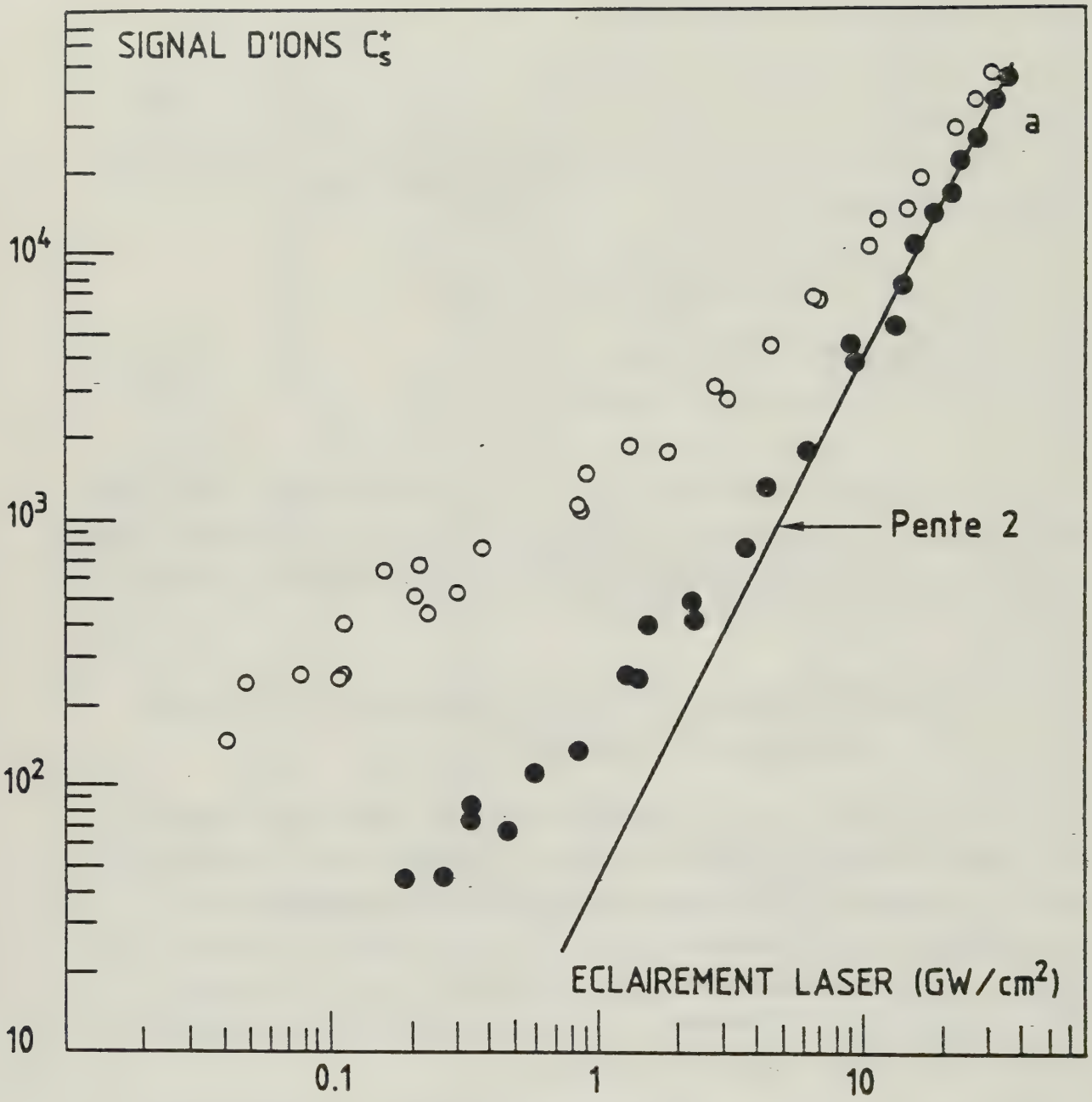
$$Cs_2 + 2\,E_p \rightarrow \textcircled{Cs^+} + Cs + e^-$$
$$Cs_2 + 2\,E_p \rightarrow Cs_2^+ + e^-$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \llcorner + E_p \rightarrow \textcircled{Cs^+} + Cs$$

La composante moléculaire du jet atomique peut donc participer à la création d'ions Cs^+ et ce, à travers une étape fortement résonnante ce qui accroît considérablement la section efficace de ce processus parasite.

b) Séparation des signaux ioniques Cs^+ d'origine atomique et moléculaire

Il est bien évident qu'aucun système de détection (par temps de vol ou autre) ne peut permettre de séparer les ions Cs^+ issus du processus atomique de ceux provenant de la composante moléculaire puisqu'ils sont créés au même instant et au même point du volume d'interaction. Le nombre total d'ions Cs^+ collectés est donc en général la somme des signaux issus de ces deux processus.

Pour déterminer l'importance respective des deux canaux d'ionisation, nous sommes alors amenés à faire varier le rapport des populations atomique et moléculaire en contrôlant la température T_2 du surchauffeur. La figure 21 donne un exemple des renseignements fournis par la méthode ; nous avons porté le nombre total d'ions Cs^+ collectés, en fonction de l'éclairement laser, les points blancs correspondant à l'arrêt du surchauffeur et les points noirs à sa mise en route.



21. Séparation des signaux d'ions C_s^+ d'origine atomique et moléculaire. Variation du signal d'ions C_s^+ en fonction de l'éclairement laser lorsque le surchauffeur est coupé (points blancs) et lorsqu'il fonctionne (points noirs). L'utilisation conjointe d'éclairements intenses (supérieurs à 5 GW/cm^2) et de la fonction surchauffeur permet d'obtenir la pente 2 caractéristique de l'ionisation à deux photons de C_s.

Suivant l'éclairement du laser, on distingue deux comportements différents du signal d'ions.

- pour $I_M < 1$ GW/cm^2, la mise en route du surchauffeur provoque une forte diminution du signal d'ions, c'est donc que le signal collecté provient principalement du canal moléculaire.

- par contre pour $I_M > 10$ GW/cm^2 la quasi-indifférence du signal d'ions à la température du surchauffeur est la signature de la prédominance du canal atomique. Connaissant alors la contribution atomique (courbe (a) de pente 2 en coordonnées logarithmiques) il est facile d'en déduire (par soustraction) les contributions moléculaires (m) et (m') correspondant aux deux températures du surchauffeur.

c) Conditions d'expérience favorisant le processus atomique

Cette procédure nous a permis de mettre en évidence la compétition, pour la création d'ions Cs^+, entre le processus atomique et moléculaire (fig. 22) lorsque le surchauffeur est en fonctionnement et donc que le rapport des populations de Cs_2 et Cs vaut

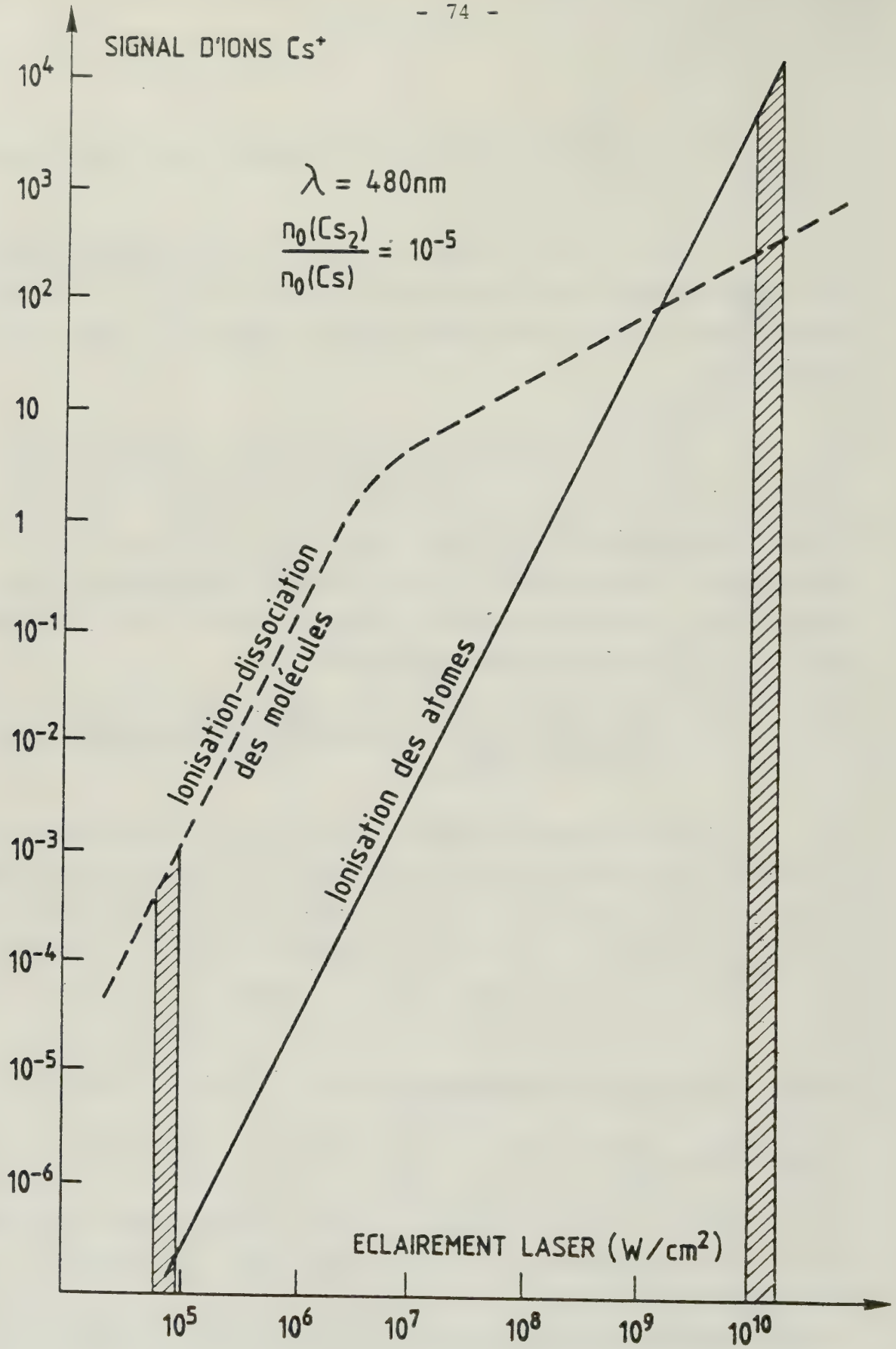
$$\frac{n_o\ (Cs_2)}{n_o\ (Cs)} = 10^{-5}$$

et au voisinage de l'antirésonance (1). Ce résultat est de

---

(1) Remarque
Signalons qu'en toute rigueur seules les parties du graphique correspondant à $I_M \geqslant 10^7$ MW/cm^2 ont été effectivement mesurées. Le restant du graphique a été extrapolé vers les faibles éclairements :
- pour la contribution atomique en prolongeant simplement la droite de pente 2
- pour la contribution moléculaire, en déterminant la position du coude de saturation à partir de la densité moléculaire n_o (Cs_2) et du volume d'interaction d'ordre 2, V_2. On sait que le nombre d'ions correspondant à l'ionisation totale des molécules de V2 est alors donné par :

$$N_i\ (\text{saturation}) = n_o(Cs_2) \cdot V_2 \sim 2 \text{ ions}$$



22. Compétition pour la création d'ions C_s^+ entre les processus atomique et moléculaire. Dans la gamme d'éclairement 10^4-10^5 W/cm^2 utilisée par Granneman et Van der Wiel [4], tous les ions C_s^+ détectés proviennent de l'ionisation-dissociation des molécules. Par contre plus de 95 % des ions C_s^+ créés proviennent de l'ionisation des atomes lorsque l'éclairement dépasse 10^{10} W/cm^2.

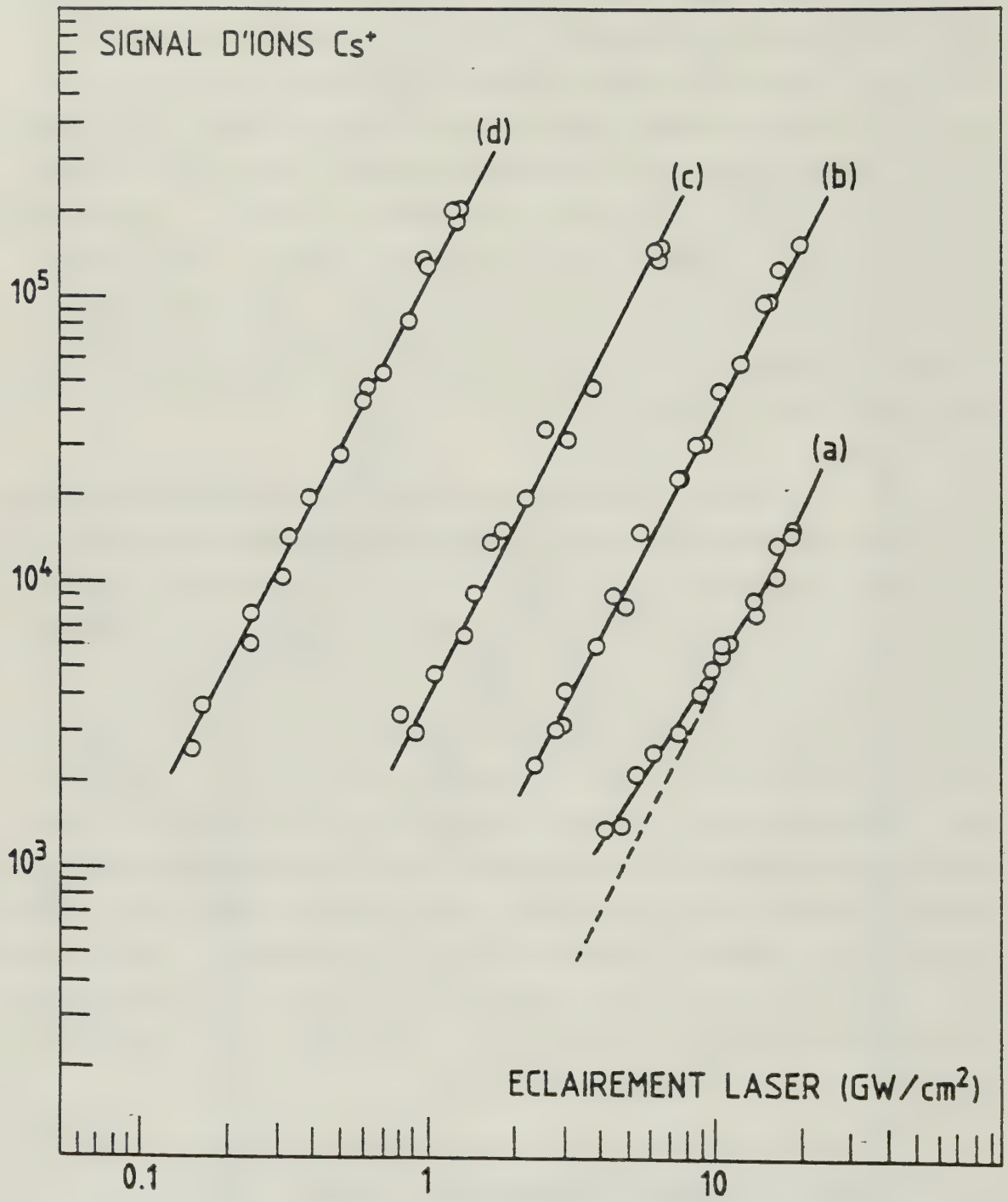
toute première importance car il permet d'expliquer l'échec de l'expérience de Granneman et Van der Wiel [4] dans la mise en évidence des effets d'antirésonance. En effet dans la plage d'éclairement laser qu'ils ont utilisée - $10^4 \rightarrow 10^5$ W/cm^2 - les molécules résiduelles du jet, bien que très peu nombreuses, créent néanmoins un signal d'ions C_s^+ qui masque complètement le signal atomique. Notons que ce signal moléculaire est inférieur à 10^{-3} ions par tir laser, mais la haute cadence de répétition et les méthodes de comptage utilisées par Granneman et Van der Wiel leur permettaient d'accéder à une telle détectivité.

Par contre, lorsqu'on accroît la puissance du laser le signal moléculaire se sature progressivement de sorte que le signal atomique - qui varie en I_M^2 - émerge peu à peu au dessus du "bruit de fond moléculaire", pour devenir vraiment prépondérant lorsque l'éclairement atteint $10^{10} W/cm^2$. Notons que la pente du signal moléculaire saturé est d'environ 0,7 (en coordonnées logarithmiques) et non 1,5 comme le prévoient certains calculs dans le cas d'une focalisation sphérique [50]. Cela tient au fait que l'expansion du volume d'interaction provoquée par l'augmentation de l'éclairement laser au-delà du point de saturation, est limitée dans notre expérience par l'étendue géométrique du jet atomique. L'utilisation d'un jet plutôt que d'une enceinte à pression de vapeur saturante se révèle donc à posteriori préférable pour minimiser le signal C_s^+ d'origine moléculaire.

En conclusion, la prédominance du signal atomique sur le signal d'ions C_s^+ issus du processus moléculaire a été rendue possible par l'usage conjoint :

- d'un jet atomique muni d'un surchauffeur qui nous a permis d'abaisser le rapport des populations de molécules et d'atomes à environ 10^{-5}

- et de forts éclairements laser (10^{10} W/cm^2) de façon à tirer avantage de la dépendence en I_M^2 du signal



23. Variation du nombre total d'ions créés (en valeur absolue) en fonction de l'éclairement laser, pour 4 longueurs d'onde typiques du laser à colorant : (a) λ = 480 nm ; (b) λ = 490 nm ; (c) λ = 540 nm ; (d) λ = 460 nm. Toutes les courbes sont, en coordonnées logarithmiques, des droites de pente 2 (sauf la courbe (a) sur laquelle on constate l'apparition d'un signal moléculaire lorsque $I < 10$ GW/cm^2).

atomique et de la faible variation en I_M du signal moléculaire saturé. C'est dans ces conditions que nous nous sommes placés pour effectuer l'ensemble des mesures de sections efficaces présenté dans la suite de ce chapitre. Nous avons par ailleurs utilisé la méthode de photodécomposition des molécules pour nous assurer que les molécules ne participaient en rien aux signaux détectés. Pour ce faire, nous avons mesuré les signaux ioniques créés par le laser principal, alternativement avec et sans le laser additionnel à 758 nm (cf. section III.4.c) Dans tous les cas, les signaux d'ions Cs^+ se sont révélés parfaitement indifférents à la présence de ce laser additionnel prouvant ainsi qu'ils provenaient uniquement du processus atomique.

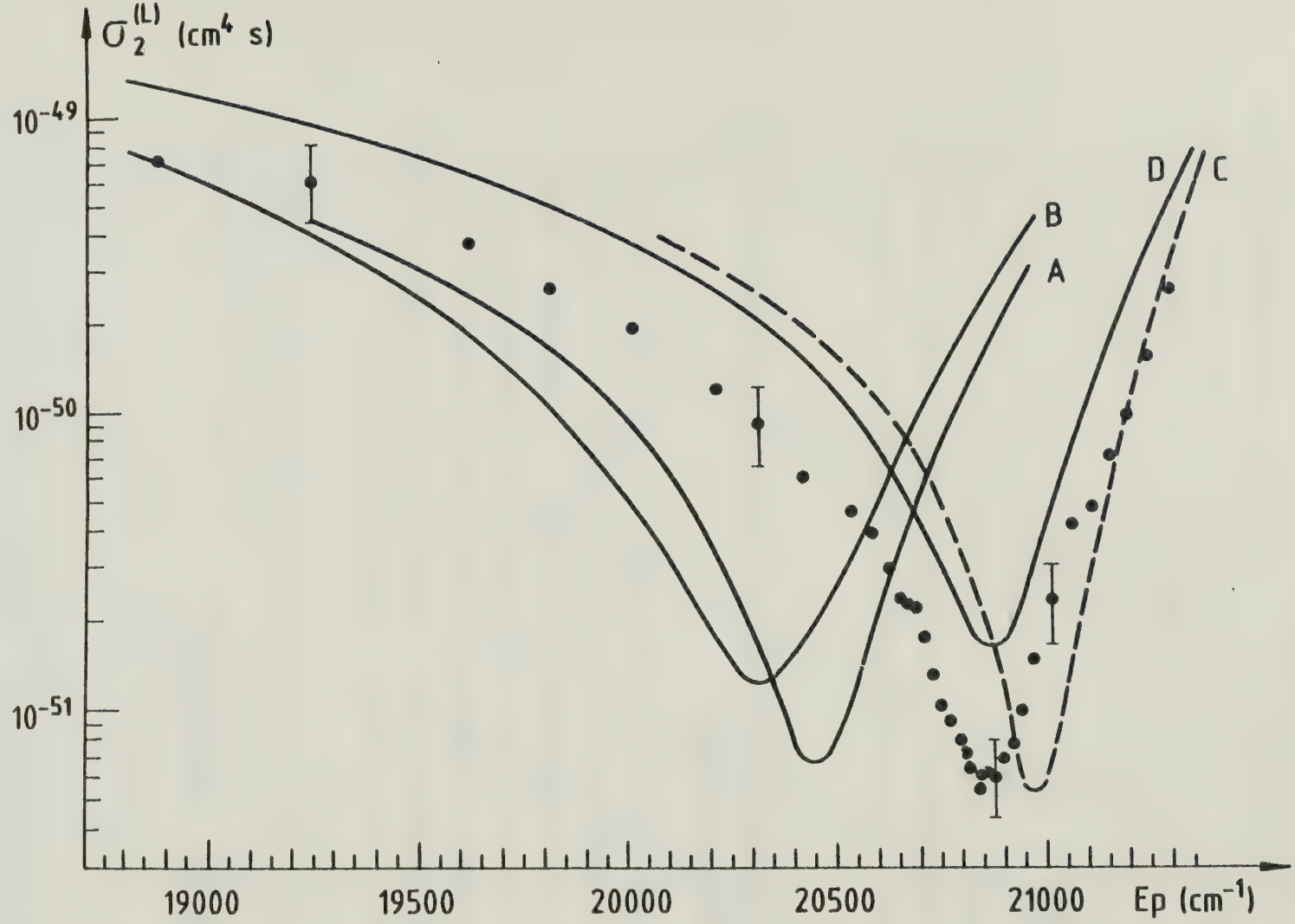
IV.2 - SECTION EFFICACE D'IONISATION A DEUX-PHOTONS EN POLARISATION LINEAIRE

Notre expérience a essentiellement consisté à mesurer le nombre total d'ions créés pendant une impulsion, en fonction de la puissance du laser, à longueur d'onde constante (fig. 23). En chaque point de l'intervalle spectral (460-540 nm) nous avons trouvé que le signal d'ions dépend quadratiquement de l'éclairement laser et ce, même aux plus forts éclairements utilisés (40 GW/cm^2).

Ce résultat est en contradiction avec un calcul d'Edwards et Armstrong Jr [51] qui prévoit de fortes variations de l'ordre effectif de non linéarité, k, du processus

$$k = \frac{\delta \log N_i}{\delta \log I_M}$$

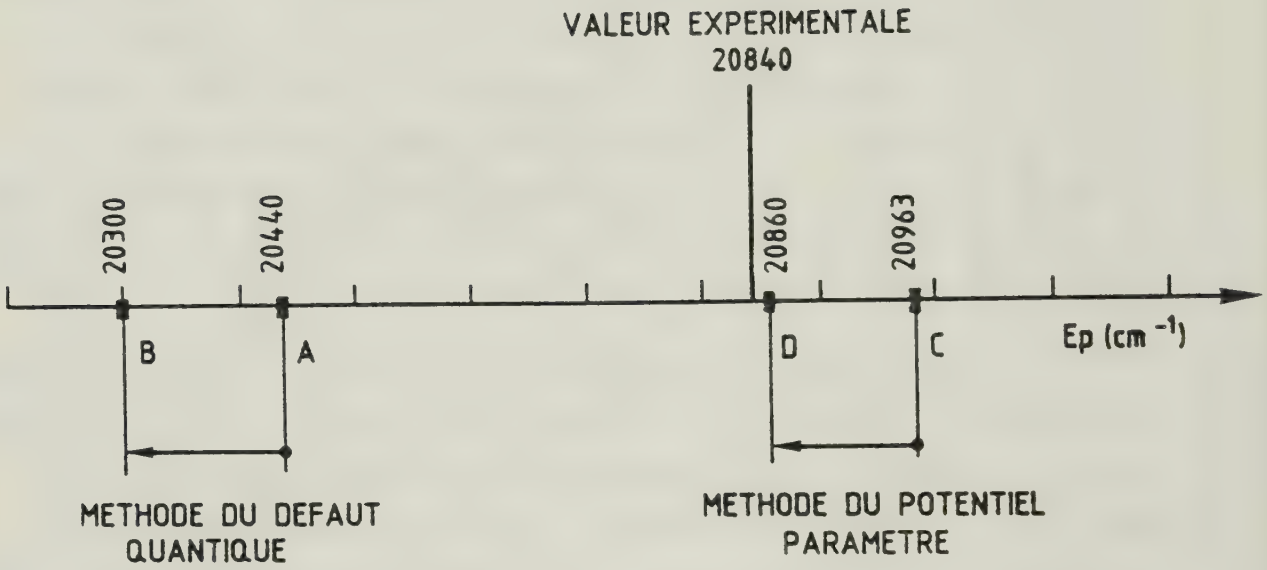
au voisinage de l'antirésonance, à cause de la contribution du terme d'ordre six dans l'interaction atome-champ. Notons toutefois que la distribution spatio-temporelle de l'éclairement laser n'a pas été introduite dans ce calcul ; ceci pourrait expliquer le désaccord avec l'expérience, dans la mesure où l'on sait [40, 52] que les inhomogénéités de l'éclairement tendent à masquer les variations de k, surtout si k prend des valeurs inférieures à N (N étant le nombre de photons absorbés dans le processus multiphotonique).



24. Section efficace généralisée $\sigma_2^{(L)}$ d'ionisation à deux photons du Cs, en lumière polarisée linéairement, en fonction de l'énergie du photon : ⧯ représente nos points expérimentaux ; A, B, D sont trois courbes théoriques dues à Lambropoulos et Teague [13], Declemy et al [15], Aymar et Crance [16], respectivement ; C est le calcul que nous avons développé au chapitre II.

A partir du réseau de courbes $N_i = f(I_M)$, nous avons pu calculer la section efficace $\sigma_2^{(L)}$ en appliquant la relation (52). Nous avons tenu compte du fait que l'impulsion laser est fortement multimode et que ses fluctuations ne sont pas résolues par notre système de détection. Pour cela le rapport $\left(\frac{\tau^2}{\tau_2}\right)$ a été remplacé dans la relation (52) par $\left(\frac{1}{2!}\ \frac{\tau^{2(m)}}{\tau_2^{(m)}}\right)$ conformément aux conclusions du paragraphe III.B.c. Nous avons porté sur la figure 24 les mesures de $\sigma_2^{(L)}$ ainsi obtenues dans l'intervalle d'énergie de photons (18870 - 21300 cm^{-1}). Ces résultats mettent clairement en évidence le profil de l'antirésonance dont l'amplitude s'étend sur plus de deux ordres de grandeur, le minimum de $\sigma_2^{(L)}$ étant trouvé égal à $(6 \pm 2)\ 10^{-52}$ $cm^4 s$ pour $E_p = (20840 \pm 10)$ cm^{-1}.

Pour mener une comparaison à la fois claire et complète avec la théorie, il nous a fallu choisir parmi le grand nombre de calculs appliquant la théorie des perturbations. Nous avons retenu et porté sur la fig. 24 les résultats de 4 travaux théoriques A, B, C et D qui sont représentatifs des différentes méthodes de calcul des sections efficaces et dans lesquels le couplage spin-orbite a été pris en compte : (A) a été calculé par Lambropoulos et Teague (1976) [13] en utilisant la méthode du défaut quantique et en tronquant la sommation sur les états intermédiaires à n = 15 ; (B) a été obtenu par Declemy et al (1981) [15] en utilisant aussi la méthode du défaut quantique mais le recours à la méthode de la fonction de Green leur a permis de prendre en compte la contribution de tous les états intermédiaires ; (C) est le calcul que nous avons présenté au chapitre II, qui utilise les forces d'oscillateur de Norcross pour le calcul des éléments de matrice liés-liés et les formules de Peach pour les éléments liés-libres, la sommation étant effectuée sur tous les états du spectre discret ; enfin (D) résulte de l'application de la méthode du potentiel paramétré utilisant en outre la méthode de sommation implicite de Dalgarno et Lewis pour inclure la contribution du continuum [16] .



25. Position en énergie du minimum de $\sigma_2^{(L)}$ suivant les quatre calculs A, B, C,D, décrits fig. 24 et suivant nos mesures. La flèche indique le sens et l'amplitude du déplacement du minimum de $\sigma_2^{(L)}$ consécutif à la prise en compte de la contribution des états intermédiaires du continuum [16] .

La comparaison entre ces différents travaux théoriques et nos résultats expérimentaux conduit aux remarques suivantes :

α) La première remarque concerne la controverse introduite par l'expérience de Granneman et Van der Wiel [4] sur l'aptitude de la théorie des perturbations à décrire l'ionisation du césium au voisinage de 2,6 eV. Il est bien évident, d'après la fig. 24, que même si les caractéristiques exactes du minimum d'ionisation varient quelque peu suivant la méthode de calcul utilisée, l'accord global avec nos mesures est suffisamment satisfaisant pour exclure la possibilité d'une singularité de la théorie des perturbations dans ce domaine.

β) Il demeure néanmoins que les différences entre les courbes A, B, C et D ne peuvent pas être considérées comme négligeables. Pour aider la discussion nous avons reporté sur la fig. 25 les positions du minimum de $\sigma_2^{(L)}$ déterminées par l'expérience et par ces quatre calculs. Il apparaît clairement que le choix du potentiel atomique est primordial et importe plus - en première approximation - que le fait de prendre en compte ou non la contribution des états du continuum. Ainsi les calculs A et B basés sur la méthode du défaut quantique fournissent des positions du minimum de $\sigma_2^{(L)}$ très éloignées de la valeur expérimentale ; par contre les prédictions des calculs C et D qui utilisent pour l'essentiel la méthode du potentiel paramétré (1) en sont beaucoup plus

---

(1) Remarque :

La courbe C peut paraître quelque peu "hybride" puisqu'elle utilise les forces d'oscillateur de Norcross (méthode du potentiel paramétré) pour le calcul des éléments de matrice liés-liés et la méthode du défaut quantique pour les liés-libres. Cependant nous avons fait remarquer au paragraphe II.B. 3.b que les éléments de matrice liés-libres dépendent très peu de la méthode de calcul utilisée. On peut donc considérer que le courbe C est bien caractéristique de la méthode du potentiel paramétré.

proches. Si on se rappelle (chapitre II) que ce sont les tout premiers niveaux p qui déterminent principalement les caractéristiques de l'antirésonance, on peut en conclure que la méthode du défaut quantique donne ici de mauvais résultats parce qu'elle ne permet pas de calculer les éléments de matrice des premiers niveaux p avec une précision suffisante.

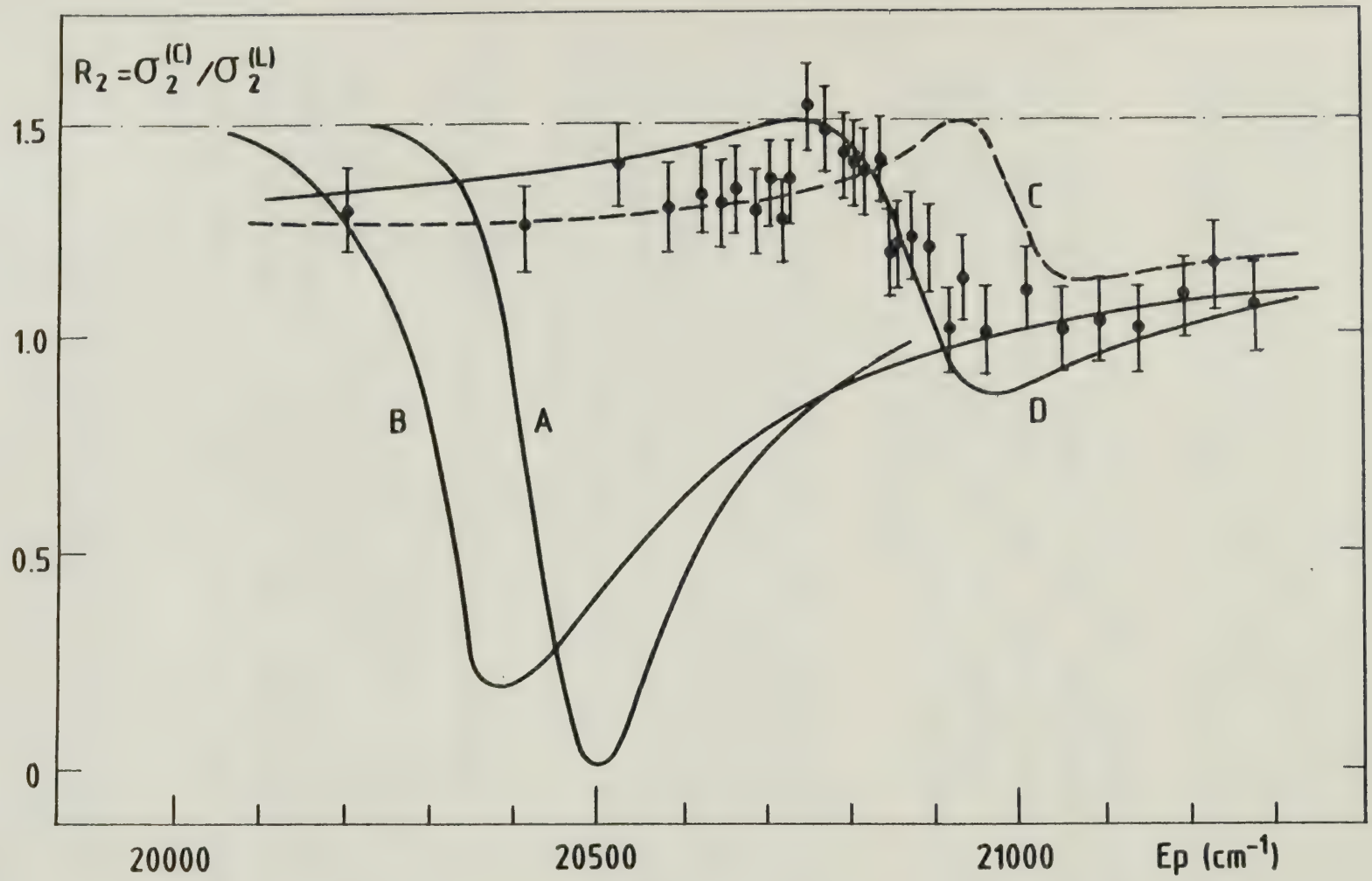
γ) On peut enfin noter que les minima des courbes B et D se trouvent respectivement translatés d'environ 100 cm^{-1} vers les faibles énergies, par rapport aux minima de A et C. Nous avons déjà signalé [16] (cf. chapitre II - fig. 7) que cette translation est due à la prise en compte de la contribution des états du continuum.

En conclusion, il importe donc d'abord de déterminer un bon potentiel atomique ; ensuite seulement il est nécessaire d'inclure la contribution du continuum pour affiner l'accord théorie-expérience. Ainsi la courbe D reproduit de façon très satisfaisante la position et le profil de l'antirésonance, le seul point de désaccord restant un facteur d'environ 2,5 sur la valeur du minimum de section efficace.

IV.3 - INFLUENCE DE LA POLARISATION DU LASER

Tous les résultats présentés jusqu'ici ont été obtenus pour une polarisation linéaire du laser. Nous allons montrer maintenant que l'étude de l'influence de la polarisation du laser au voisinage d'une antirésonance peut fournir un test très utile et très sensible pour la comparaison avec les travaux théoriques [53].

Pour obtenir une polarisation circulaire du laser, nous avons utilisé une lame de quartz, $\frac{\lambda}{4}$ dans le premier ordre à 480 nm, dont nous avons placé les lignes neutres à 45° de l'axe de polarisation du laser. Nous nous sommes ensuite assurés à l'aide d'un analyseur tournant que les composantes de la lumière transmise dans deux directions perpendiculaires étaient égales à mieux que 97 % près dans tout l'intervalle d'énergie (20300 - 21300 cm^{-1}). La procédure de mesure a alors consisté



26. Rapport des sections efficaces d'ionisation à deux photons en lumière polarisée circulairement et linéairement, au voisinage de l'antirésonance entre les niveaux 6p et 7p nos résultats expérimentaux (•) sont comparés aux prédictions des quatre calculs A, B, C, D.

- pour une énergie de photon donnée - à déterminer les énergies laser $(\mathcal{E}_L)^{(L)}$ et $(\mathcal{E}_L)^{(c)}$ qui créent le même nombre d'ions dans les polarisations linéaire et circulaire du laser respectivement. Le rapport des sections efficaces d'ionisation à deux-photons pour les polarisations circulaire et linéaire est alors déduit de :

$$R_2 = \left[\frac{(\mathcal{E}_L)^{(L)}}{(\mathcal{E}_L)^{(c)}} \right]^2 \qquad (61)$$

Les résultats de ces mesures ont été portés sur la fig. 26 et comparés aux prévisions théoriques des calculs définis au IV.2. L'erreur relative sur R_2 est inférieure à 10 % parce qu'elle ne provient en fait que des erreurs relatives sur les mesures d'énergie et les signaux d'ions. L'ensemble de ces résultats amène les remarques suivantes :

α) On peut noter en premier lieu que les valeurs de R_2 restent toujours supérieures à l'unité, ce qui démontre indirectement l'importance de prendre en compte le couplage spin-orbite pour décrire correctement les effets d'antirésonance. En effet, lorsqu'on néglige la structure fine, il ne subsiste plus qu'un seul chemin quantique d'ionisation possible pour la polarisation circulaire de la lumière de sorte que $\sigma_2^{(c)}$ et donc aussi R_2 peuvent s'annuler exactement, ce qui est totalement contredit par l'expérience.

β) On constate par ailleurs que le rapport R_2 atteint la limite $\frac{3}{2}$ prévue par l'équation (22)

$$R_2 = \frac{3}{2} \frac{M_2^2 + M_3^2}{M_1^2 + M_2^2 + M_3^2}$$

lorsque l'amplitude de probabilité de transition M_1 s'annule. Les résultats expérimentaux nous indiquent ainsi avec précision l'énergie de photon (20750 cm^{-1}) pour laquelle le chemin quantique (1) (le seul qui conduise à un continuum d'états s) est interdit.

γ) On peut noter enfin combien l'étude de l'influence

de la polarisation du laser fournit un test très sensible pour discriminer entre les différents calculs théoriques. Ainsi les courbes A [13] et B [15] présentent un minimum très profond s'étendant sur près de 400 cm^{-1}, en total désaccord avec nos mesures. Ce minimum traduit le fait que la méthode du défaut quantique fournit des zéros pour les amplitudes de transition M_2 et M_3 qui sont beaucoup trop proches l'un de l'autre. Or, nous avons montré (cf. paragraphe II.B.2.c) que M_2 dépend essentiellement de la composante $\frac{1}{2}$ du doublet p alors que M_3 ne dépend que de la composante $\frac{3}{2}$. Il semble donc que la méthode du défaut quantique soit mal adaptée au calcul de R_2 faute de rendre compte complètement du rapport anormalement élevé des forces de raies du doublet p [19] , comme le montre le tableau IV.

n \ $\frac{f\ 3/2}{f\ 1/2}$	Méthode du défaut quantique [3]	Méthode du potentiel paramétré [20]	Mesures [22,54] expérimentales
6	2,07	2,077	2,03 ± 0,02
7	3,35	4,31	4,6 ± 04
8	4,13	7,61	7,7 ± 2
9	4,86	12,74	12 ± 3
10	5,66	20,33	20 ± 3
11	6,42	30,99	30 ± 7
12	7,21	45,28	40 ± 14

TABLEAU IV

Rapport des forces d'oscillateur $\rho = \frac{f_{3/2}}{f_{1/2}}$ de la série principale du césium. Comparaison entre les précisions de deux calculs et les mesures de Kvater [54] (pour n = 6) et de Pichler [22] (pour n = 7 - 12). La méthode du défaut quantique sous-estime fortement l'importance de ρ alors que la méthode du potentiel paramétré fournit des valeurs en excellent accord avec l'expérience.

Par contre les courbes C et D qui sont caractéristiques de la méthode du potentiel paramétré reproduisent de

façon beaucoup plus précise les résultats expérimentaux. Toutes deux présentent en effet des valeurs de R_2 comprises entre 1 et 1,5 , le maximum 1,5 étant atteint pour E_p = 20920 cm^{-1} (courbe C) et 20750 cm^{-1} (courbe D). La courbe D présente donc un très bon accord quantitatif avec les points expérimentaux tandis que la courbe C se trouve translatée vers les grandes énergies de photon. En tenant compte du fait que la contribution des états du continuum a été négligée dans (C) et incluse dans (D), on peut en déduire que la prise en compte de la contribution du continuum translate le zéro de l'amplitude M_1 d'environ 170 cm^{-1}.

CHAPITRE V

CONCLUSION

Les mesures de sections efficaces d'ionisation multiphotonique dont on disposait jusqu'à présent dans la littérature n'avaient été obtenues qu'à des longueurs d'onde discrètes correspondant aux bandes d'émission des lasers solides et de leurs harmoniques, parce que ces lasers étaient les seuls à pouvoir fournir la puissance nécessaire à l'ionisation. Aussi, pour un atome donné, ne disposait-on que de 3 ou 4 points de mesure de section efficace - très distants les uns des autres - de sorte qu'il était souvent impossible de tirer des conclusions définitives de la comparaison avec les différentes prévisions théoriques. Heureusement, la mise au point de lasers à colorant pouvant délivrer des puissances de quelques mégawatts (et donc créer après focalisation des éclairements supérieurs à 10^{10} W/cm^2) peut permettre désormais de combler cette lacune du domaine de l'ionisation multiphotonique, tout au moins pour les processus mettant en jeu un petit nombre de photons absorbés. C'est dans ce cadre que s'insère notre contribution qui a consisté à mesurer la section efficace d'ionisation à deux-photons du césium, en valeur absolue, dans une grande plage d'énergie de photons (18500 - 21300 cm^{-1}) et dans les conditions particulièrement difficiles qui sont celles du voisinage d'une antirésonance.

Ces travaux nous ont avant tout permis de mettre un terme à la controverse existant depuis plusieurs années, entre expérimentateurs et théoriciens, sur le sujet de l'ionisation à deux-photons du césium. Nous avons pu expliquer les résultats de l'expérience de Granneman et Van der Wiel [4] par l'intervention de la composante moléculaire et donc écarter définitivement tout doute concernant la validité de la théorie des perturbations dans cette expérience.

Mais d'autres enseignements peuvent être tirés de nos résultats. La détermination systématique de tous les paramètres de l'interaction atome-champ nous a permis de présenter des mesures suffisamment précises pour permettre de tester les différentes méthodes d'application du formalisme perturbatif. Nous avons pu montrer en particulier que la méthode du défaut quantique est mal adaptée au calcul des sections efficaces d'ionisation à deux-photons du césium,

- parce que ce sont les tout premiers niveaux p qui apportent l'essentiel de la contribution aux processus étudiés et que pour ces niveaux le champ atomique ne peut pas être considéré comme Coulombien

- et parce que la méthode du défaut quantique ne rend pas compte complètement des effets relativistes du coeur, sous-estimant en particulier le rapport anormalement élevé des forces de raie du doublet p.

Par contre un accord très satisfaisant a été trouvé entre nos mesures de section efficace et un calcul [16] utilisant la méthode du potentiel paramétré (incluant le couplage spin-orbite et les effets de polarisation du coeur) pour déterminer les éléments de matrice radiaux, et la méthode de Dalgarno et Lewis pour effectuer la sommation sur tous les états intermédiaires. Il faut noter que cet accord concerne aussi bien les mesures de sections efficaces en polarisation linéaire de la lumière que les résultats sur l'influence de la polarisation du laser.

Nous avons aussi pu déduire de la comparaison de nos résultats avec les différentes prévisions théoriques que certaines approximations qui, par ailleurs, sont parfaitement justifiées dans le reste du spectre, ne peuvent pas être utilisées au voisinage d'une antirésonance. C'est le cas de la structure fine des niveaux atomiques qui doit impérativement être introduite dans le calcul des sections efficaces d'ionisation ; sinon on sous-estime le nombre de chemins quantiques d'ionisation ce qui conduit à des erreurs grossières sur la position et la profondeur des minima de section efficace. C'est aussi le cas de la contribution des états du continuum qui devient tout-à-fait significative au voisinage d'une antirésonance à cause précisément de l'opposition entre les contributions des principaux niveaux discrets.

Il nous semble intéressant, avant de clore ce mémoire, de revenir un instant sur la méthode de photodécomposition des molécules dont nous avons donné un exemple pour le césium mais qui peut être évidemment appliquée à d'autres gaz et, en particulier, aux autres vapeurs alcalines. En effet, que l'on utilise un jet atomique équipé d'un système surchauffeur ou une enceinte à pression de

vapeur saturante il subsiste toujours une composante moléculaire (d'environ 10^{-5} pour le césium) qui peut, dans certains cas, perturber voire même interdire les mesures concernant les processus atomiques. C'est le cas en particulier lorsque le processus moléculaire participe à la création d'ions atomiques à travers des phénomènes d'ionisation-dissociation dont la section efficace se trouve fortement accrue par la présence de résonances intermédiaires. C'est le cas d'une façon générale lorsque la probabilité du phénomène atomique étudié est faible comme à proximité d'une antirésonance. Ainsi par exemple pour E_p = 20840 cm^{-1}, la section efficace d'ionisation de la molécule de césium est près de 10 ordres de grandeur supérieure à celle du césium atomique [49, 53]. Nous avons montré comment il est possible malgré cela de mesurer la probabilité du processus atomique en recourant à des éclairements laser intenses pour lesquels le processus moléculaire se sature tandis que le signal atomique continue à croître (fig.22). Il demeure néanmoins possible que pour certaines expériences on ne dispose pas de telles puissances laser, ou même que l'on veuille obtenir des mesures à plus faible éclairement pour éviter de perturber les paramètres atomiques. Il est alors indispensable d'abaisser le plus possible "le bruit de fond moléculaire" et la méthode de photodécomposition des molécules se révèle alors très utile puisqu'elle permet, lorsqu'elle est couplée avec la méthode de dissociation thermique, de "préparer" un jet atomique de très grande pureté, dans lequel le rapport des populations de molécules et d'atomes est de l'ordre de 10^{-7} [46].

R E F E R E N C E S

[1] Multiphoton bibliography, 1970-1976, Eberly J.H. and Karczewski B., Editors (Rochester)

[2] Multiphoton bibliography 1977, Eberly J.H. and Karczewski B., Editors (Rochester)

[3] Bebb H.G., Phys. Rev. 149, 25 (1966)

[4] Granneman E.H.A and Van der Wiel M.J., J. Phys. B At. Mol. Phys. 8, 1617 (1975)

[5] Klewer M., Beerlage M.J.M., Granneman E.H.A. and Van der Wiel M.J., J. Phys. B. At. Mol. Phys. 10, L 243 (1977)

[6] Teague M.R., Lambropoulos P., Goodmanson D. and Norcross D.W., Phys. Rev. A14, 1057 (1976)

[7] Flanck Y., Laplanche G., Jaouen M. and Rackman A. J. Phys. B9, L409 (1976)

[8] Theodosiou C.E. and Armstrong L. Jr, J. Phys. B12 , L87 (1979)

[9] Armstrong L. Jr and Eberly J.H., J. Phys. B12, L291 (1979)

[10] Messiah A., Quantum Mechanics (John Wiley and Sons, Inc, New-York, 1962), vols I et II

[11] Bebb H.G. and Gold A., Phys. Rev. 143, 1 (1966)

[12] Edmonds A.R., Angular Momentum in Quantum Mechanisms, Princeton (N.J.) Princeton University Press (1960)

[13] Lambropoulos P. and Teague M.R., J. Phys. B9, 587 (1976)

[14] Geltman S.-Communication privée - Saclay (1980)

[15] Declemy A., Rachman A., Jaouen M. and Laplanche G., Phys. Rev. A23, 1823 (1981)

[16] Aymar M. et Crance M., à paraître dans J. Phys. B.

[17] Aymar M. et Crance M., J. Phys. B13, 2527 (1980)

[18] Crance M. et Aymar M. , J. Phys. B13, 4129 (1980)

[19] Fermi E., Z. Phys. 59, 680 (1930)

[20] Norcross D.W., Phys. Rev. A7, 606 (1973)

[21] Condon E.U. et Shortley G.H., The Theory of Atomic Spectra (Cambridge University Press)

[22] Pichler G., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 16 147 (1976)

[23] Burgess et Seaton, Mon. Notic. R. Astron. Soc. 120 121 (1960)

[24] Nygaard K.J., Hebner R.E. Jr, Jones J.D. and Corbin R.J., Phys. Rev. A12, 1440 (1975)

[25] Heinzman U., Schinkowski D. et Zeman H.D. Appl. Phys. 12, 113 (1977)

[26] Schwartz C. et Tiemann J.I., Ann. Phys. (N.Y.), 6, 178 (1959)

[27] Dalgarno A. et Lewis J.T., Proc. Roy. Soc. A233, 70 (1955)

[28] Dalgarno A., Rev. Mod. Phys. 35, 322 (1963)

[29] Lambropoulos P., Advances in Atomic and Molecular Physics (Academic Press, New York, 1976)

[30] Karule E.,J. Phys. B4, L67 (1971)

[31] Zon B.A., Manakov N.L. et Rapoport L.P., Sov. Phys. Dokl. (Engl. Transl.) 14, 904 (1970)

[32] Zon B.A., Manakov N.L. et Rapoport L.P., Sov. Phys. J.E.T.P. 34, 515 (1972)

[33] Davydkin V.A., Zon B.A., Manakov N.L. et Rapoport L.P. Sov. Phys. JETP 33, 70 (1971)

[34] Manakov N.L., Ovsiannikov V.D., Presbrazhenski M.A. et Rapoport L.P., J. Phys. B11, 245 (1978)

[35] Georges A.T. et Lambropoulos P., Advances in Electronics and Electron Physics, 54, 191 (1980)

[36] Peach G., Mem. R. Astron. Soc. 71, 13 (1967)

[37] Weisheit J.C., J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer 12, 1241 (1972)

[38] Hoang-Binh Dy et von Regermorter H., J. Phys. B12, L715 (1979)

[39] Haensch T.W., Appl. Opt. 11, 895 (1972)

[40] Morellec J.,Normand D. et Petite G., Phys. Rev. A14 300 (1976)

[41] Normand D. et Morellec J., J. Phys. B13, 1551 (1980)

[42] Lompré L.A., Mainfray G. et Thébault J., Rev. Phys. Appl. 17, 21, (1982).

[43] Glauber R.,Phys. Rev. 131, 2766 (1963)

[44] Debethune J.L., Nuovo Cimento, 12B, 101 (1972)

[45] Nesmeyanov, Vapor Pressure of Chemical Elements Elsevier Publishing Company (1963)

[46] Morellec J. et Normand D., J. Phys. B14, 3919 (1981)

[47] Gupta R., Happer W., Wagner J. et Wennmyr E., J. Chem. Phys. 68, 799 (1978)

[48] Hupert K.P. et Herzberg G., Constants of Diatomic Molecules edited by Van Nostrand Reinhold Company (1979)

[49] Granneman E.H.A., Klewer M., Nygaard K.J. et Van Der Wiel M.J., J. Phys. B9, 865 (1976)

[50] Cervenan M.R., Chan R.H.C. et Isenor N.R., Can. J. Phys. 53, 1573 (1975)

[51] Edwards M. et Armstrong L. Jr, J. Phys. B : At. Mol. Phys. 13, L 497 (1980)

[52] Lompré L.A., Mainfray G. et Manus C., J. Phys. B13, 85 (1980)

[53] Normand D. et Morellec J., J. Phys. B14 L401 (1981)

[54] Kvater G. et Meister T., Leningrad Univ. Vestnik, 9, 137 (1952)

[55] Judd, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy Mc Graw-Hill, Advanced Physics Monograph Series.

APPENDICE 1

CALCUL DE L'AMPLITUDE DE PROBABILITE DE TRANSITION M_1

Conformément aux notations du paragraphe II.A.2.b, M_1 est l'amplitude de probabilité de transition du chemin quantique (1) défini par :

$$|n_o s,\tfrac{1}{2}\ ;\ \tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}> \to |np,\tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}> + |np,\tfrac{1}{2};\tfrac{3}{2},\tfrac{1}{2}> \to |\varepsilon s,\tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}>$$

les niveaux discrets étant notés $|nl,s\ ;\ j,mj>$, les niveaux du continuum $|\varepsilon l,s\ ;\ j,mj>$.

On pose $M_1 = M'_1 + M''_1$ avec (A$_1$-1)

$$M'_1 = \sum_n \frac{m'_1(n)}{\hat{\omega}_{np_{1/2}} - \hat{\omega}_{n_o s_{1/2}} - \hat{\omega}} \qquad (A_1\text{-}2)$$

$$M''_1 = \sum_n \frac{m''_1(n)}{\hat{\omega}_{np_{3/2}} - \hat{\omega}_{n_o s_{1/2}} - \hat{\omega}} \qquad (A_1\text{-}3)$$

où la sommation est étendue à tous les états intermédiaires des spectres discret et continu.

On a par ailleurs :

$$m'_1(n) = <\varepsilon s,\tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\ |R_o^1|\ np,\tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}><np,\tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}|\ R_o^1\ |\ n_o s,\tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}>$$

$$m''_1(n) = <\varepsilon s,\tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\ |R_o^1|\ np,\tfrac{1}{2};\tfrac{3}{2},\tfrac{1}{2}><np,\tfrac{1}{2};\tfrac{3}{2},\tfrac{1}{2}|\ R_o^1\ |\ n_o s,\tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}>$$

α) Calcul de $m'_1(n)$

Il est commode d'exprimer $m'_1(n)$ en fonction des éléments de matrice réduits (notés $\|\ \|$), en utilisant les formules du Edmonds p. 75 [12] :

$$m'_1(n) = (-1)^{1/2-1/2} \langle(\varepsilon s,\tfrac{1}{2}),\tfrac{1}{2} \| R^1 \| (p,\tfrac{1}{2}),\tfrac{1}{2}\rangle \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

$$\times (-1)^{1/2-1/2} \langle(np,\tfrac{1}{2}),\tfrac{1}{2} \| R^1 \| (n_o s,\tfrac{1}{2}),\tfrac{1}{2}\rangle \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

On calcule les 3 j d'après le Edmonds p.125, ce qui donne :

$$m'_1(n) = \tfrac{1}{6} \langle(\varepsilon s,\tfrac{1}{2}),\tfrac{1}{2} \| R^1 \| (np,\tfrac{1}{2}),\tfrac{1}{2} \rangle\langle (np,\tfrac{1}{2}),\tfrac{1}{2} \| R^1 \| (n_o s,\tfrac{1}{2}),\tfrac{1}{2} \rangle$$

On peut alors remarquer que R^1 n'agit pas sur les variables de spin, ce qui nous permet d'utiliser les formules relatives à l'opérateur unique en schéma couplé (Edmonds p. 111) [12]

$$\text{soit } m'_1(n) = \tfrac{1}{6}(-1)^{1/2+1/2+1} \times (2x2)^{1/2} \begin{Bmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1 & 1 \end{Bmatrix}$$

$$\times (-1)^{1+1/2+1/2+1} \quad (2x2)^{1/2}$$

$$\times \begin{Bmatrix} 1 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1 \end{Bmatrix} \times \langle \varepsilon s\ \tfrac{1}{2} \| R^1 \| np\tfrac{1}{2}\rangle \langle np\tfrac{1}{2} \| R^1 \| n_o s\tfrac{1}{2}\rangle$$

Il nous reste ensuite à calculer les 6j à l'aide des tables de Rotenberg pour obtenir $m'_1(n)$ en fonction des éléments de matrice réduits :

$$m'_1(n) = -\tfrac{1}{9} \langle \varepsilon s\tfrac{1}{2} \| R^1 \| np\tfrac{1}{2}\rangle\langle np\tfrac{1}{2} \| R^1 \| n_o s\tfrac{1}{2} \rangle$$

Finalement on utilise la relation entre les éléments de matrice réduits et les éléments de matrice radiaux (Judd p. 78) [55]:

$$\langle n'l' \| R^1 \| nl \rangle = (-1)^{l^+-l'} \sqrt{l^+}\, \langle n'l'|r|nl\rangle \qquad (A_1\text{-}4)$$

avec $l^+ = \mathrm{Sup}\ (l,l')$

ce qui nous permet d'exprimer $m'_1(n)$ en fonction des éléments de matrice radiaux :

$$m'_1(n) = \frac{1}{9} \langle \varepsilon s\tfrac{1}{2}|r|np\tfrac{1}{2}\rangle \langle np\tfrac{1}{2}|r|n_o s\tfrac{1}{2}\rangle \qquad (A_1\text{-}5)$$

β) Calcul de $m''_1(n)$

Un calcul tout-à-fait similaire conduit à l'expression de $m''_1(n)$ en fonction des éléments de matrice radiaux :

$$m''_1(n) = \frac{2}{9} \langle \varepsilon s\tfrac{1}{2}|r|np\tfrac{3}{2}\rangle \langle np\tfrac{3}{2}|r|n_o s\tfrac{1}{2}\rangle \qquad (A_1\text{-}6)$$

Des relations $(A_1\text{-}1,2,3,5,6)$ on déduit l'expression de M_1 :

$$M_1 = \frac{1}{9} \sum_n \left[\frac{\langle \varepsilon s\frac{1}{2}|r|np\frac{1}{2}\rangle \langle np\frac{1}{2}|r|n_o s\frac{1}{2}\rangle}{\hat{\omega}_{np_{1/2}} - \hat{\omega}_{n_o s_{1/2}} - \hat{\omega}} + \frac{2 \langle \varepsilon s\frac{1}{2}|r|np\frac{3}{2}\rangle \langle np\frac{3}{2}|r|n_o s\frac{1}{2}\rangle}{\hat{\omega}_{np_{\frac{3}{2}}} - \hat{\omega}_{n_o s_{\frac{1}{2}}} - \hat{\omega}} \right]$$

la sommation étant étendue à tous les états intermédiaires.

APPENDICE 2

CALCUL DE L'AMPLITUDE DE PROBABILITE DE TRANSITION M_4

Conformément aux notations du paragraphe II.A.3.b, M_4 est l'amplitude de probabilité de transition du chemin quantique (4) défini par :

$$|n_o s,\tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle \rightarrow |np,\tfrac{1}{2};\tfrac{3}{2},\tfrac{3}{2}\rangle \rightarrow |\varepsilon d,\tfrac{1}{2};\tfrac{5}{2},\tfrac{5}{2}\rangle$$

On a par définition :

$$M_4 = \sum_n \frac{m_4(n)}{\hat{\omega}_{np_{3/2}} - \hat{\omega}_{ns_{1/2}} - \hat{\omega}} \qquad (A_2\text{-}1)$$

avec $m_4(n) = \langle \varepsilon d,\tfrac{1}{2};\tfrac{5}{2},\tfrac{5}{2} \mid R_1^1 \mid np,\tfrac{1}{2};\tfrac{3}{2},\tfrac{3}{2}\rangle$

$$x\langle np,\tfrac{1}{2};\tfrac{3}{2},\tfrac{3}{2} \mid R_1^1 \mid n_o s,\tfrac{1}{2};\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle \qquad (A_2\text{-}2)$$

Utilisant les formules du Edmonds p. 75 [12] on peut exprimer $m_4(n)$ en fonction des éléments de matrice réduits :

$$m_4(n) = \frac{1}{\sqrt{24}} \langle (\varepsilon d,\tfrac{1}{2}),\tfrac{5}{2} \| R^1 \| (np,\tfrac{1}{2}),\tfrac{3}{2}\rangle \langle (np,\tfrac{1}{2})\tfrac{3}{2} \| R^1 \| (n_o s,\tfrac{1}{2});\tfrac{1}{2}\rangle$$

Il reste alors à remarquer que R^1 n'agit pas sur les variables de spin et donc à découpler les variables l et s (Edmonds p.111)

$$m_4(n) = \sqrt{8} \begin{Bmatrix} 2 & 5/2 & 1/2 \\ 3/2 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 3/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1 \end{Bmatrix} \langle \varepsilon d \tfrac{5}{2} \| R^1 \| np \tfrac{3}{2} \rangle$$

$$\langle np \tfrac{3}{2} \| R^1 \| n_o s \tfrac{1}{2} \rangle$$

On obtient finalement $m_4(n)$ en fonction des éléments de matrice réduits en calculant les coefficients 6j, puis des éléments de matrice radiaux à l'aide de la relation $(A_1\text{-}4)$. Soit, tous calculs faits :

$$m_4(n) = \sqrt{\frac{2}{15}} \quad \langle \varepsilon d\tfrac{5}{2} | r | np\tfrac{3}{2} \rangle \langle np\tfrac{3}{2} | r | n_o s\tfrac{1}{2} \rangle \qquad (A_2\text{-}3)$$

et

$$M_4 = \sqrt{\frac{2}{15}} \sum_n \frac{\langle \varepsilon d\tfrac{5}{2} | r | np\tfrac{3}{2} \rangle \langle np\tfrac{3}{2} | r | n_o s\tfrac{1}{2} \rangle}{\hat{\omega}_{np_{3/2}} - \hat{\omega}_{n_o s_{1/2}} - \hat{\omega}} \qquad (A_2\text{-}4)$$

où la sommation est étendue à tous les états intermédiaires du spectre discret et du continuum.

APPENDICE A

Nous avons regroupé ici l'ensemble des travaux concernant l'ionisation multiphotonique résonnante de l'atome de césium. Nous avons étudié en particulier l'ionisation à 4 photons de Cs (λ = 1058,9 nm) avec résonance sur le niveau 6f au voisinage du troisième photon absorbé ; nous avons étudié également l'ionisation à trois-photons de Cs à partir du niveau $6P_{1/2}$, avec résonance sur les niveaux $16^2P_{1/2}$ et $16^2P_{3/2}$, ainsi que sur les niveaux $12F_{5/2}$ et $12F_{7/2}$.

APPENDICE A-1

PHYSICAL REVIEW A VOLUME 14, NUMBER 1 JULY 1976

Resonance shifts in the multiphoton ionization of cesium atoms

J. Morellec, D. Normand, and G. Petite
Service de Physique Atomique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP No. 2-91190 Gif-sur-Yvette, France
(Received 15 December 1975)

This work reports the multiphoton ionization of cesium atoms, via resonance with the $6F$ level, by interaction with a single transverse and longitudinal mode neodymium-glass laser beam. At a low rate of ion production, when the laser frequency is tuned through resonance, the laser intensity necessary to create a constant number of ions passes through a minimum, as expected, for a three-photon energy equal to the unperturbed $6S \rightarrow 6F$ transition energy. But for a higher ionization rate, involving larger laser intensities, a departure from expectation is observed which is interpreted as a consequence of an energy shift of the transition. The level shifts are demonstrated in another way by their strong effect on the experimental order of nonlinearity of the interaction, K_{expt}. A sharp variation of K_{expt} is observed when the energy shift of the $6S \rightarrow 6F$ transition exactly compensates the wavelength detuning of the laser. The latter method gives shift values which are found to be independent of the large variations of the interaction volume under conditions of resonance. Both methods give a linear dependence of the shifts on the laser intensity. Identification of these shifts with energy shifts of the $6S \rightarrow 6F$ transition is subject to theoretical reservations and needs further experimentation.

I. INTRODUCTION

Many experiments on multiphoton ionization of gases or vapors have been reported in the past few years.[1-30] Most of them concerned interaction between atoms and the field of multimode lasers operating at fixed frequencies. The variation of the number of ions created in the interaction was generally investigated as a function of the laser intensity. The relatively large discrepancies observed between experimental results and theoretical calculations were mainly attributed to the poor coherence of the radiation and the possible contribution of quasiresonant states which enhance the ionization probability.

It has been recently demonstrated in this laboratory that laser coherence can greatly influence the multiphoton ionization processes[24,26]; we now consider it necessary to use a single-mode laser to eliminate variation in the observed ion yields owing to photon statistics. Such experimental measurements have been carried out; presently, a good understanding of multiphoton ionization processes depends mainly on an understanding of resonance phenomena.

The multiphoton ionization process becomes resonant when the energy of K_1 laser photons corresponds to the energy of an allowed transition to an intermediate atomic state. From the intermediate state to the continuum the atom must absorb another K_2 photons, $K_2 = K_0 - K_1$, where K_0 is the order of nonlinearity of the direct process; $K_0 = \langle W_i/h\nu + 1 \rangle$, where W_i is the ionization potential and ν is the frequency of the radiation. Generally, K_2 is much smaller than K_1, and the resonant process is governed by the first transition. It can be considered as a process of the K_1th order, and its probability is much larger than the probability of the direct process, which is of the K_0th order of nonlinearity. Resonance is therefore characterized by a large enhancement of the number of ions created in the interaction. The second characteristic lies in large variations of the experimental order of nonlinearity, which is the slope of the curves representing, in log-log coordinates, the number of ions, N_i, as a function of the laser intensity I,

$$K_{expt} = \frac{\partial \log N_i}{\partial \log I}. \tag{1}$$

K_{expt} has been found to be equal to K_0 when the laser was tuned to wavelength far from resonance, but significantly greater or smaller than K_0 when conditions of resonance were approached by variation of the laser wavelength.[21,23,27,28] In some experiments[28] the large variations of K_{expt} near resonance were explained as resulting from a shift of the resonant level. In a previous paper[21] we reported that the maximum of the ionization probability curve coincided with the position of the resonance wavelength. It thus seemed difficult to connect to the shift of the resonant level the K_{expt} variations, which extended over several tens of wave numbers. In all of these experiments, the large laser spectral bandwidth has been a great impediment to conclusive interpretation of the K_{expt} variations by means of level shift.

The purpose of this paper is to report an experimental study of four-photon ionization of cesium atoms via a resonant intermediate state, $6F$, by a single mode Q-switched neodymium glass laser beam.

The improvements relative to multimode radiation are typically a definite time-space distribution

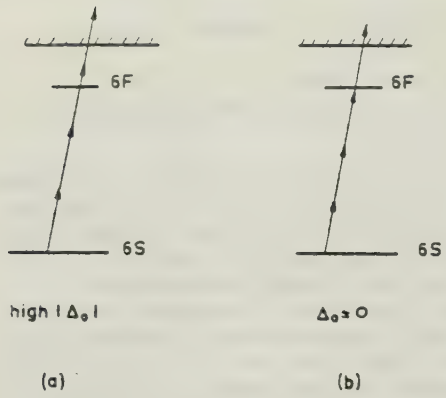


FIG. 1. Four-photon ionization of the cesium atom (a) by the direct process and (b) through a resonance on the $6F$ level. Δ_0 is the static detuning, $\Delta_0 = E_{6F} - E_{6S} - 3E_p$, where E_{6F} and E_{6S} are the energies of the $6F$ and $6S$ levels and E_p is the energy of one photon.

of the laser intensity and a narrow laser spectral linewidth of about 50MHz, which is of the same order of magnitude as the free-atom-level linewidth. Figure 1 summarizes the two processes competing in this experiment, (a) a process in which the atom in the $6S$ level absorbs four photons and is therefore directly ionized, and (b) a two-step process in which the cesium atom originally in the $6S$ state absorbs three photons to the resonant $6F$ level and is then ionized by a one-photon absorption.

II. THEORY

Multiphoton processes are conveniently handled by time-dependent perturbation theory. In the off-resonance case, using a theory developed from the evolution-operator formalism, the problem can be easily solved by considering the lowest-order non-vanishing term which is supposed to describe the phenomenon of interest.[1,2,5,31-34] In this case, for a given photon energy, the ionization probability depends on the laser intensity in the following way:

$$W = \Gamma F^{K_0}, \tag{2}$$

where Γ is a coefficient depending on the atomic characteristics and on the field frequency, F is the photon flux, and K_0 is the minimum number of photons necessary to ionize the cesium atom.

Unfortunately, in the resonant case, i.e., when the energy of one or several photons approaches that of a transition line, it can be seen that higher-order terms which had been neglected in the evolution-operator expansion are no longer negligible. These higher-order effects have been taken into account by Gontier and Trahin[35] in a theory using the S-operator technique. They have shown that these higher-order terms arising from the S-operator expansion give rise to a shift and a broadening of the atomic levels. In the particular case where resonance occurs upon the absorption of $K_0 - 1$ photons, they derive an expression for the ionization cross section which, in our case, can be expressed as follows:

$$\sigma^{(K_0=4)}(\omega_p, F) = \frac{4\pi^2 r_0^2}{\alpha^3}\left(\frac{F}{F_0}\right)^3 \frac{1}{\omega_p}\rho(4\omega_p)\left|\sum_{i,j}\frac{\langle 6S|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|i\rangle\langle i|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|j\rangle\langle j|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|6F\rangle\langle 6F|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|f\rangle}{(\omega_{6S}+\omega_p-\omega_i+\Delta_i)(\omega_{6S}+2\omega_p-\omega_j+\Delta_j)(\omega_{6S}+3\omega_p-\omega_{6F}+\Delta_{6F})}\right|^2, \tag{3}$$

where r_0 is the Bohr radius, α the fine-structure constant, F the photon flux, F_0 $(=c/2\pi r_0^3)$ a reference flux, ω_p the field frequency, $\vec{\epsilon}$ the field polarization, $\vec{p}$ the electron momentum, $|f\rangle$ the final state, and $\rho(4\omega_p)$ the density of final atomic states. No account is taken of the structure of $6F$ and $6S$ levels. Furthermore, the summation runs over two complete sets of atomic states, $|i\rangle$ and $|j\rangle$, rather than three, since in the third step only the resonant process has been considered. The quantities Δ_i, Δ_j, and Δ_{6F} are expressed as follows:

$$\Delta_i = \frac{F}{F_0}\sum_k\left(\frac{\langle i|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|k\rangle\langle k|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|i\rangle}{(\omega_{6S}+\omega_p-\omega_k)+\omega_p}\right.$$

$$\left.+\frac{\langle i|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|k\rangle\langle k|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|i\rangle}{(\omega_{6S}+\omega_p-\omega_k)-\omega_p}\right), \tag{4a}$$

$$\Delta_j = \frac{F}{F_0}\sum_l\left(\frac{\langle j|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|l\rangle\langle l|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|j\rangle}{(\omega_{6S}+2\omega_p-\omega_l)+\omega_p}\right.$$

$$\left.+\frac{\langle j|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|l\rangle\langle l|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|j\rangle}{(\omega_{6S}+2\omega_p-\omega_l)-\omega_p}\right), \tag{4b}$$

$$\Delta_{6F} = \frac{F}{F_0}\sum_m\left(\frac{\langle 6F|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|m\rangle\langle m|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|6F\rangle}{(\omega_{6S}+3\omega_p-\omega_m)+\omega_p}\right.$$

$$\left.+\frac{\langle 6F|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|m\rangle\langle m|\vec{\epsilon}\cdot\vec{p}|6F\rangle}{(\omega_{6S}+3\omega_p-\omega_m)+\omega_p}\right), \tag{4c}$$

where $|k\rangle$, $|l\rangle$, and $|m\rangle$ are three complete sets of atomic states.

In all of these formulas $\hbar = c = 1$ and we have neglected damping terms in the process. In the analysis of these formulas, we point out two different effects: Since Δ_{6F} is small compared to the energy

of the $6S-6F$ transition, when ω_p approaches $\omega_R = \frac{1}{3}(\omega_{6F}-\omega_{6S})$, the term $\omega_{6S}+3\omega_p-\omega_{6F}+\Delta_{6F}$ in Eq. (3) becomes very small and the cross section very large. Exact resonance occurs when $3\omega_p$ matches the energy difference between the perturbed $6F$ level of energy $\omega_{6F}-\Delta_{6F}$ and the $6S$ ground state. Here, with no account being taken of the linewidths of either the atom or the field, the cross section becomes infinite.

Second, let us consider Δ_i, Δ_j, and Δ_{6F}. In the expression of Δ_j, the denominator of the first term in the large parentheses vanishes when resonance occurs on the $6F$ level, and Δ_j takes very large values, in contrast to Δ_i or Δ_{6F}. Then, if an atomic level is in the vicinity of the virtual state corresponding to the absorption of two photons, the expression $\omega_{6S}+2\omega_p-\omega_j+\Delta_j$ may become zero, and an induced resonance may occur. This possibility is carefully analyzed in Ref. 35.

The formula (3), which is probably one of the more precise to describe multiphoton ionization processes, nevertheless contains some shortcomings. First, it does not exhibit any shift of the ground state, which must certainly appear in the case we are considering. Taking into account these effects involves some renormalization calculations which can be performed only in a more sophisticated treatment, which is now in progress.[36]

Second, no evaluation of Δ_j of Eq. (4b) is available for the case of cesium. Thus, although it is doubtful that in our case an induced resonance can occur, the role of these processes is not clear. They could possibly explain an important feature of the experimental data on resonant multiphoton ionization, which is the asymmetry of the cross-section curves.[21] There is also the interesting work of Feneuille and co-workers[37,38] on this subject. Using a formalism introduced by Fano[39] to treat the autoionization problem, they attribute this asymmetry to interference effects between resonant and nonresonant processes. The application of their method to our case has not yet been completed, but it seems rather promising.

The shift of the energy of the $6S-6F$ transition, due to coupling with the discrete spectrum, has been estimated and is found to be linear in the laser intensity, at least in the range considered in this paper ($\simeq 10^9$ W/cm^2). Thus it appears that within the limit of the approximations used here our experimental results must be mainly relevant to the frequency shift of the $6S-6F$ transition. Therefore a large part of this paper is devoted to its experimental measurement. Two different methods were employed. The first one is very similar to the classical method, which consists of measuring the shift of the maximum of the experimental resonance curve. The second one, proposed and already used by Bakos,[28] takes advantage of the effect of this resonance shift on the curves $\log N_i = f(\log I)$.

III. EXPERIMENTAL CONDITIONS

A. Laser beam

Figure 2 shows the experimental setup. The oscillator has already been described in a previous publication.[29] The laser beam is of a single transverse and longitudinal mode, Gaussian, and linearly polarized. Wavelength can be tuned from 10 560 to 10 600 Å by means of a birefringence filter inserted in the cavity. Transverse mode se-

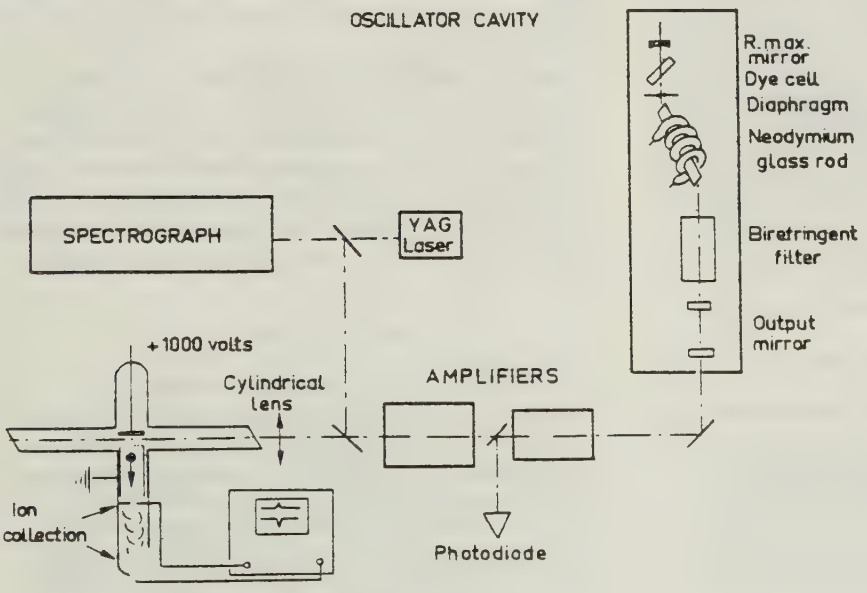


FIG. 2. Experimental apparatus.

lection is achieved by means of a circular diaphragm placed close to the back spherical mirror. Longitudinal mode selection is due to the combined action of the dye Q switching, the birefringence filter, and the output Fabry-Perot interferometer. Good single-mode operation is checked by a fast photodiode and a spectrograph. The pulse is of Gaussian shape and its duration is 37 nsec (full width at half-maximum).

B. Cesium atomic density

As reported previously,[30] the collected atomic ions are produced either by ionization of atoms or by a two-step ionization dissociation of cesium molecules. The two species of atomic ions, both originating in the interaction volume, cannot be separated by the time-of-flight spectrometer. As the molecular process involves the simultaneous absorption of only three photons, its probability is much higher than the ionization probability of atoms, and the laser intensities needed for the atomic process are large enough to saturate the molecular process. Then

$$N_i(Cs_2^+) = n_0(Cs_2)V_k, \tag{5}$$

where $n_0(Cs_2)$ is the density of molecules, V_k is the interaction volume for a kth order process, and $N_i(Cs_2^+)$ is the number of molecular ions created in the interaction.

The ratio R of molecular density $n_0(Cs_2)$ over atomic density $n_0(Cs)$ in the vapor strongly depends on the temperature of evaporation.[40] Therefore the atomic beam flowing from an oven heated to a temperature of[41] 152 °C has been replaced by cesium vapor in the saturated-vapor-pressure condition at a temperature of 25 °C. The ratio R in the atomic beam, assumed to be the same as that in the oven, was $R = 8 \times 10^{-4}$. In the new conditions, the atomic and molecular densities deduced from the vapor-pressure tables[40] are $n_0(Cs) = 6 \times 10^{10}$ and $n_0(Cs_2) = 1.1 \times 10^6$ cm^{-3}. The ratio R has been minimized by a factor of 40. In fact, the molecular process will be neglected in the experiment to be reported, which deals, furthermore, with a selectively resonant phenomenon for the cesium atoms.

C. Laser beam focusing and ion collection

The laser beam is focused by a planocylindrical lens of 350 mm focal length (Fig. 3). Because of the plane shape of the interaction volume, the ion flow moving through the field-free space of the time-of-flight spectrometer has a small divergence. The slit (1×10 mm) can be X or Z oriented and selects the ions created in a small region

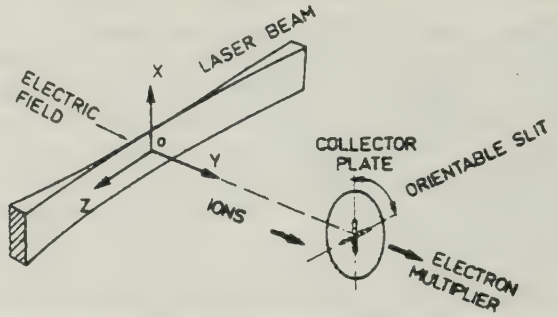


FIG. 3. Experimental arrangement, focusing and ion collection.

of the interelectrode space around the center 0. The good angular resolution of the system is demonstrated by comparing the ion signals on the collector and on the electron multiplier (Fig. 4). The dispersion in time on the Fig. 4(a) oscillogram corresponds, for the ions measured on the collector plate, to a dispersion in speed (in direction and in intensity), depending on the shape and size of the interaction volume. On the other hand, the small time duration of the electron multiplier signal means that the ions collected have the same speed and that they were created in the same region of the interelectrode space, and they were therefore accelerated by the same electric field. This good angular resolution will be very useful when measuring the effects on the interaction volume of the large variations of K_{expt} (see the Appendix).

D. Laser intensity

The laser energy is measured by a TRG thermopile and allows, as reported below (see the Appendix), the determination of the space-time distribution of the laser intensity by means of photometric measurements.

We can now define the different quantities to be considered in the experiment: N_{i_s} is the number of ions collected through the slit by the electron multiplier, N_{i_p} the number of ions measured on the collector plate, and N_i the number of ions created when no discrimination on the method of collection is necessary. λ_L is the laser wavelength, and λ_R

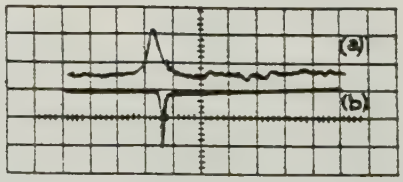


FIG. 4. Ion signals on (a) the collector plate and (b) the electron multiplier. Time scale: 2 μsec/cm.

is the 10 589.6-Å wavelength of resonance. Δ_0 is the $E_{6F} - E_{6S} - 3E_p$ static detuning, also called field-free detuning; δE is the energy shift of the transition $6S - 6F$; and $\Delta = \Delta_0 + \delta E$ is the dynamic detuning. I_M is the peak laser intensity, $\mathcal{E}_L$ the laser energy in a pulse, $K_0 = \langle W_i/h\nu + 1 \rangle$ the theoretical order of nonlinearity, and $K_{expt} = \partial \log N_i / \partial \log I$ is the experimental order of nonlinearity. K_{expt} is the slope of the curve representing the number of ions as a function of the laser intensity. n_0 is the neutral density, and V_k and τ_k are the interaction volume and interaction time, respectively, defined in detail in the Appendix.

IV EXPERIMENTAL RESULTS

A. Ion-yield measurements

The experiment consists of measuring the number of ions as a function of the laser intensity, as represented in log-log coordinates in the diagrams of Fig. 5. The experiment is repeated over a number of laser wavelength values around resonance. The data shown cover the useful range of the detection system, where both linearity and a favorable signal-to-noise ratio prevail. As can be seen in Fig. 5, the curves are translated in the intensity

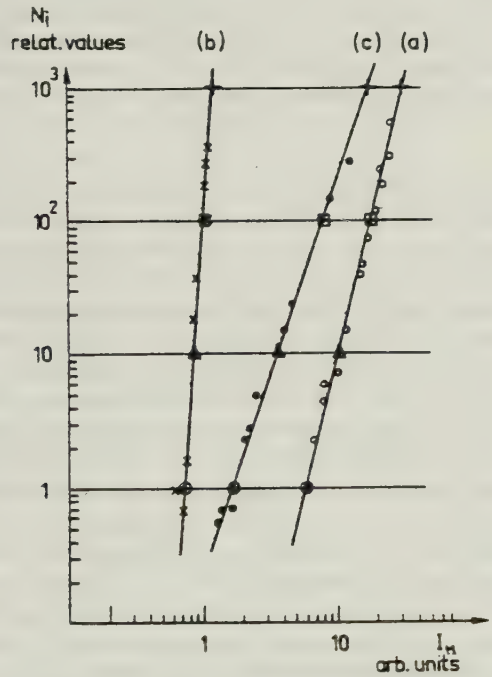


FIG. 5. Number of ions as a function of the laser intensity (relative values) for three different values of the laser wavelength ($\lambda_R = 10\,589.6$ Å). (a) $\lambda_L = 10\,558.1$ Å $< \lambda_R$; (b) $\lambda_L = 10\,588.9$ Å $< \lambda_R$; (c) $\lambda_L = 10\,590.85$ Å $> \lambda_R$. Intersections with horizontal lines for four values of N_i will be used to determine the lines of constant ion yield of Fig. 6.

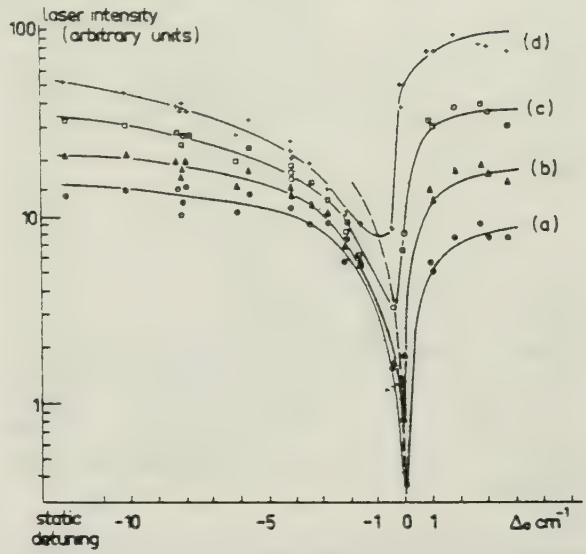


FIG. 6. Laser intensity vs static detuning for four values of the parameter N_i (number of ions); lines of constant ion yield. (a) $N_i = 1$, (b) $N_i = 10$, (c) $N_i = 10^2$, (d) $N_i = 10^3$ (relative values).

range and their slopes are considerably increased near resonance. Plotting the number of ions against the laser wavelength, the laser intensity being a parameter, would have then required extrapolations over orders of magnitude. We have therefore chosen to demonstrate resonance by the functional dependence upon the static detuning of the laser intensity necessary to create a constant number of ions (Fig. 6). The curves are lines of constant ion yield which exhibit minima when $\lambda_L \simeq \lambda_R$ and $\Delta_0 \simeq 0$.

Moreover, this representation is similar to the threshold-flux curves calculated in one theoretical paper.[1] These minima of laser intensity have the same meaning as the maxima of ionization probability. They are supposed to represent the exact resonance. The shifts of minima for rising values of the parameter N_i, as indicated by the dashed line in Fig. 6, are therefore considered as shifts of resonance, and, within some restrictions discussed further, give the correspondence between the laser intensity (absolute values) and the shift of resonance. These results will be compared in Fig. 10 with other shift values obtained by another method.

B. Interpretation of K_{expt} variations

Resonant ionization is not only characterized by an increase of the ionization probability but also by important variations of the experimental order of nonlinearity, K_{expt}, previously defined. In Fig. 7, K_{expt} is expressed as a function of the static

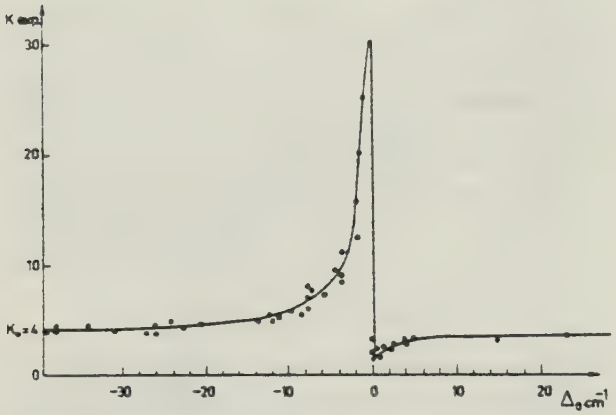


FIG. 7. Variation of K_{expt} as a function of the static detuning.

detuning. The diagram shows a slight increase of K_{expt} from the value of 4 for a static detuning $\Delta_0 = -40$ cm^{-1} to the value of 10 for $\Delta_0 = -4$ cm^{-1}. From there, K_{expt} rises increasingly rapidly up to 30 when $\Delta_0 = 0$. Then K_{expt} decreases sharply down to the value of 2; this phenomenon marks the resonance point. The curve then rises smoothly

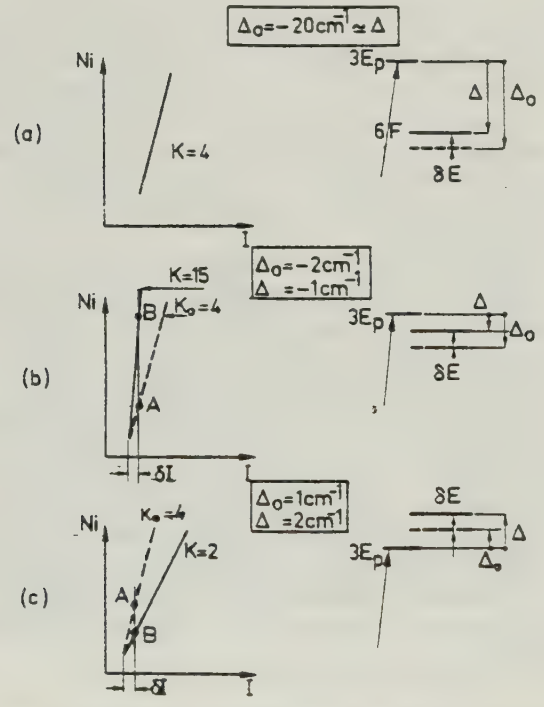


FIG. 8. Schematic representation of three typical situations demonstrating the strong effects of the level shifts on the experimental order of nonlinearity. (a) The static detuning Δ_0 is large and negative; $K_{expt} = 4$. (b) Δ_0 is negative and of the same order as the level shift; $K_{expt} = 15$. (c) Δ_0 is weak and positive; $K_{expt} = 2$. E_p is the photon energy, Δ is the dynamic detuning; $\delta E = 1$ cm^{-1} in the three cases.

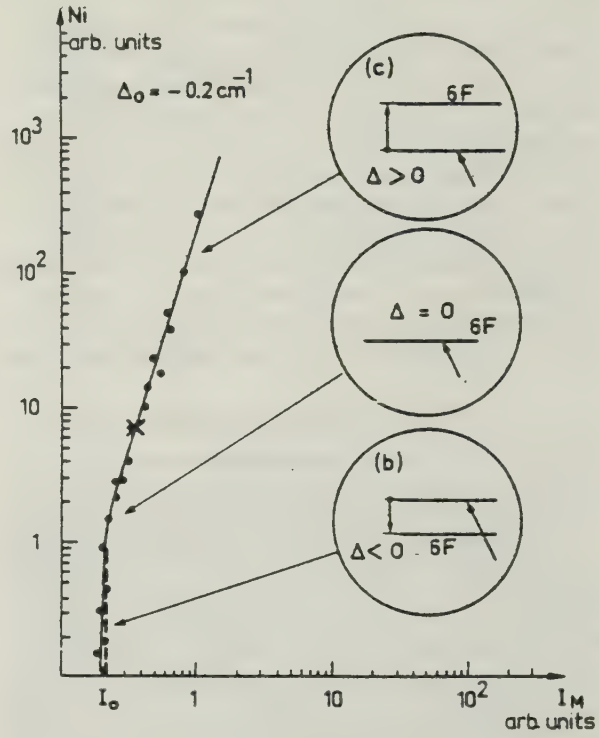


FIG. 9. Compensation of static detuning by level shifts. The upper part of the diagram refers to the case (c) in Fig. 8; the lower part corresponds to the case (b). The bend in the curve corresponds to the exact dynamic resonance $\Delta = \Delta_0 + \delta E = 0$, $\Delta_0 = -\delta E$. The cross denotes a situation described in space and time in Fig. 11.

toward the value of 4 for large positive detuning. We must observe that contrary to the multimode conditions previously reported[21] the present single-mode character of the radiation prevents the damping of resonance. Therefore resonance appears as a sharp phenomenon.

An interpretation of the K_{expt} variations is given in Fig. 8. In a small region of the atomic spectrum around the $6F$ level, the respective positions of the perturbed and unperturbed $6F$ levels, as well as the virtual state corresponding to the absorption of three photons, are shown. In each case the unperturbed level is denoted by the dashed line and the perturbed level by the solid line. Let us see in the three diagrams how the K_{expt} variations are governed by the level shifts:

(a) The static detuning Δ_0 is so large that the shift of the resonant level cannot affect the ionization probability which is then governed by the law I^{K_0}.

(b) The static detuning Δ_0 is negative and of the same order of magnitude as the level shift δE. An increase δI of the laser intensity produces a corresponding increase of δE which reduces Δ,

the dynamic detuning. The ionization probability rises not only because of the increased δI of the laser intensity but also because of the reduction by a factor of 2 of the detuning. Instead of assuming the value A on the line of slope K_0, the number of ions rises to a value B, which occurs on a straight line with a slope much greater than K_0.

(c) Now the static detuning is positive and therefore has the same sign as the level shift. This is the opposite of the previous situation and leads to a K_{expt} value smaller than K_0.

It must be noted that in this rough description the shift of only the $6F$ level has been considered. In fact, δE is the energy shift of the transition $6S-6F$.

C. Dynamic resonance study

The previous survey allows us to introduce the most interesting case, which is the exact compensation of the static detuning by the energy shift of the transition (Fig. 9). The lower part of the Figure is comparable to the (b) case of Fig. 8, where an increase of the laser intensity tends to achieve the exact resonance. The upper region is similar to the (c) picture, where an increase of the laser intensity raises the detuning from resonance. The transition between the two cases, respectively characterized by high and low values of the slope, is marked by the bend in the curve of Fig. 9, which therefore has the following features: $\Delta = 0$, and dynamic resonance is achieved; and $\delta E = -\Delta_0 = +0.2\ \text{cm}^{-1}$. I_0, the abscissa of the bend, is the laser intensity, which has shifted the energy of the $6S-6F$ transition by $0.2\ \text{cm}^{-1}$.

If the static detuning is increased, the laser intensity which allows the compensation is raised too, and the abscissa of the bend gives another pair of $(I_0, \delta E)$ values. The ion-yield measurements on the collector plate, less sensitive than electron-multiplier measurements, exhibit the same phenomenon, but for higher values of laser intensity and static detuning.

D. Resonance-shift measurements

The energy shifts of the $6S-6F$ transition, as measured by the dynamic compensation method, are compared in Fig. 10 to the shifts of the minima of the lines of constant ion yield (Table I). The laser intensity plotted in the abscissa is the peak laser intensity. The two curves show a variation of the energy shift linear in the laser intensity, but the dynamic compensation method gives a coefficient $\alpha = 4.3\ \text{cm}^{-1}/(\text{GW cm}^{-2})$, twice as high as the other method. The errors in the points of the dynamic compensation curve result from the uncertainties

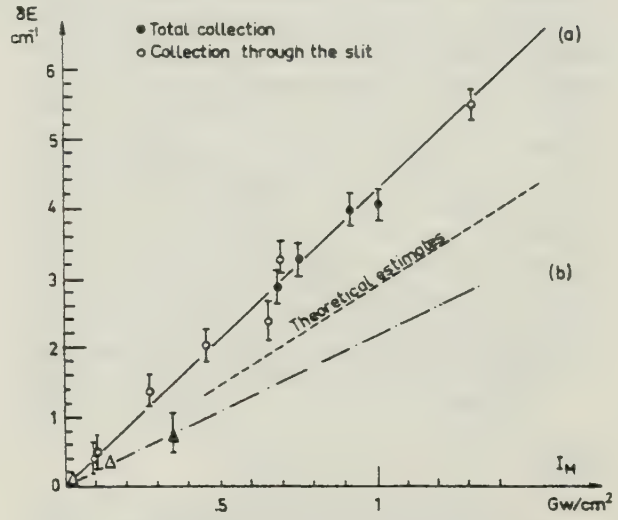


FIG. 10. Resonance shift vs the peak laser intensity. (a) Dynamic compensation measurements; (b) minima of lines of constant ion yield. The coefficients of linear dependence of δE on the laser intensity are $\alpha_a = 4.3$, $\alpha_b = 2.2\ \text{cm}^{-1}/(\text{GW cm}^{-2})$. Theoretical estimate: $2.9\ \text{cm}^{-1}/(\text{GW cm}^{-2})$.

in the laser wavelength $\delta\lambda_L = \pm 0.07$ Å. Larger uncertainties on the (b) curve are due to the broadening of the minima of the lines of constant ion yield for high values of laser intensity (see Fig. 6). Theoretical estimates show that level broadening does not have to be considered. Nevertheless, an intense laser field can remove the degeneracy of the levels involved here, and a small splitting may occur. As the components cannot be separated, this effect can only appear as a broadening which is too small, however, to explain the total widening of the lines of constant ion yield about their minima. Finally, both the broadening and the discrepancy between the two values of α given by the two methods of resonance-shift measurements lead one to suspect an effect arising from the interaction volume variations. This suggests a description, in time and space, of the ionization rate through conditions of dynamic resonance. For this purpose, a set of diagrams (Fig. 11) qualitatively

TABLE I. Shifts of minima of lines of constant ion yield for four values of the laser intensity.

Curve (Fig. 6)	λ_L (Å)	$3E_p$ (cm^{-1})	δE_{6S-6F} (cm^{-1})	I ($10^9\ \text{W cm}^{-2}$)
a	10 589.60	28 329.68	~0	0.02
b	10 589.56	28 329.79	0.11	0.05
c	10 589.47	28 330.03	0.32	0.15
d	10 589.30	28 330.48	0.80	0.35

shows how the temporal and spatial distribution of the laser intensity acts on atoms in the interaction volume, taking into account the dynamic compensation of the static detuning.

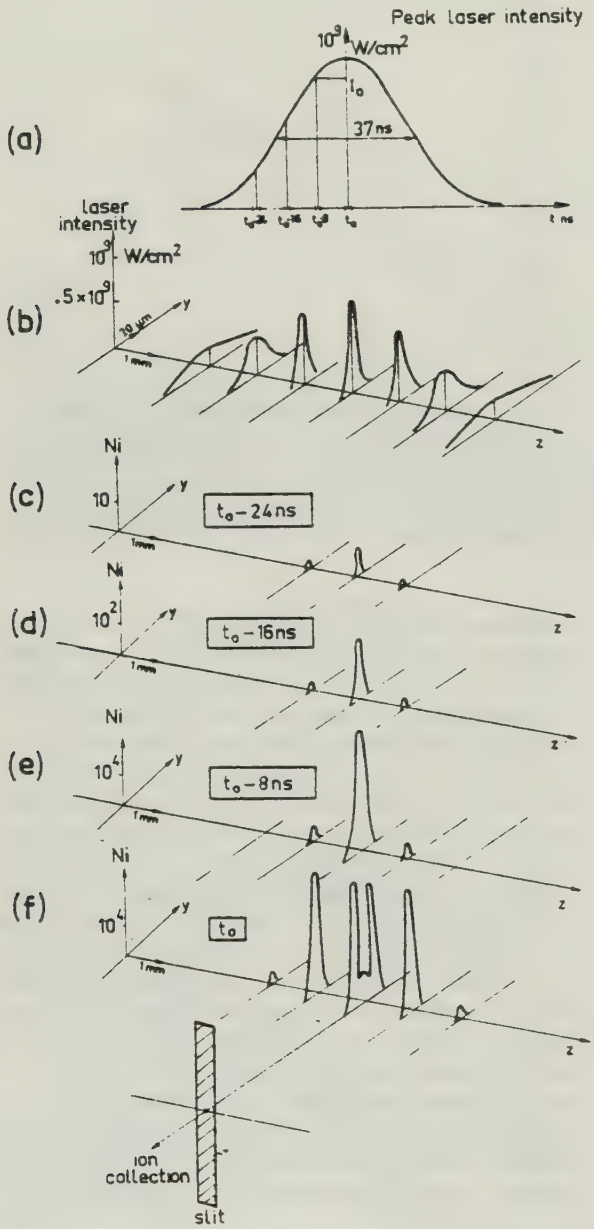


FIG. 11. Variation of the ionization rate as a function of time, in different sections of the interaction volume, taking into account the effects of level shifts. (a) Time distribution of the laser intensity for one laser shot; (b) spatial distribution at $t = t_0$ (maximum intensity). The four diagrams (c), (d), (e), and (f) represent at different times $t_0 - 24$ nsec, $t_0 - 16$ nsec, $t_0 - 8$ nsec, and t_0, the spatial distribution of the ions created during small time intervals dt. All of the spatial contributions are integrated over t and y by the slit represented at the bottom of the figure.

E. Space-time dependence of the ionization rate near resonance

Figure 11(a) represents the temporal distribution of the laser intensity, while 11(b) gives the spatial intensity distribution at $t = t_0$ along the y and z axes. The intensity is assumed to be roughly constant along the x axis, because of the cylindrical focusing (see Fig. 3). In Figs. 11(c), 11(d), 11(e) and 11(f), four instantaneous situations are distinguished, corresponding, respectively, to the times $t_0 - 24$ nsec, $t_0 - 16$ nsec, $t_0 - 8$ nsec, and t_0 refers to the time of maximum laser intensity. For each value of the parameter t, the number of ions created along the y and z axes during the time interval $(t, t+dt)$ is given in linear coordinates.

Fig. 11(c), $t = t_0 - 24$ *nsec*. The low value of the laser intensity allows us to neglect the level shift. The static detuning Δ_0 is the same over the entire interaction volume, $K_{expt} = K_0 = 4$.

Fig. 11(d), $t = t_0 - 16$ *nsec*. In the brightest spot of the interaction volume (for $z = 0$), the level shift $\delta E(I)$ is no longer negligible compared to the static detuning Δ_0; the slope is increased, $K_{expt} > K_0$. In the other xy planes, where the intensity is low, the level shifts are negligible and $K_{expt} = K_0$.

Fig. 11(e), $t = t_0 - 8$ *nsec*. A new increase of the laser intensity makes the level shift large enough, for $y = z = 0$, to exactly compensate for the static detuning; exact resonance conditions are locally achieved and a sharp dependence of the ionization probability on the laser intensity is obtained.

Fig. 11(f), $t = t_0$. The laser intensity is maximum. During the last 8 nsec, dynamic compensation has successively affected concentric zones increasingly distant from the center. When the laser intensity is higher than necessary for exact compensation, the $6F$ level is repelled out of resonance. This overcompensation regime is characterized by a large interaction volume and a low dependence of the number of ions on the laser intensity.

Since the depletion in atoms owing to the high ionization rate can be neglected, the second half of the interaction time leads to new contributions symmetric in space and time with those described above.

In our experiment, the collection slit has been chosen narrow enough to prevent any integration of the ions created along the z axis while the cylindrical focusing allows us to consider the laser intensity constant along the x axis. But the detector still integrates all of the y distributions during the whole interaction time. It must be noted that the description given in Fig. 11 typically corresponds to the cross in Fig. 9. When the laser intensity increases from I_0 to I_M, the number of

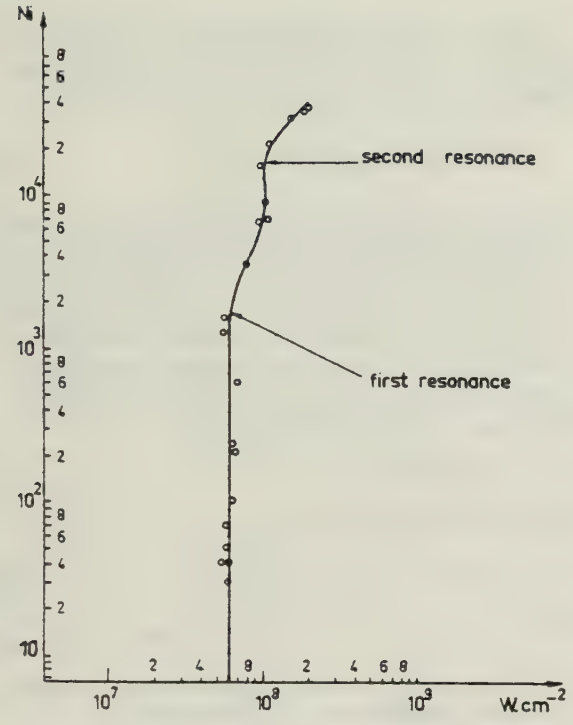


FIG. 12. Double resonance stemming either from the hyperfine structure of the ground level or from the doublet $6F_{5/2}$-$6F_{7/2}$.

ions created at the best focus, in a given time interval dt, decreases. Because of the summation on y and t, the collector slit detects only a slower rise in the dependence of N_i on I_μ. The expansion and distortion of the interaction volume considerably complicates the relation between the number of ions collected and the laser intensity and can, at least qualitatively, explain the broadening of the minima in the lines of constant ion yield. In contrast, when dynamic resonance is achieved [Figs. 11(d), 11(e)] the ionization probability rises so sharply that the position of the bend in Fig. 9 is not significantly affected by the changes in the interaction volume.

F. Influence of the 6S- and 6F- level structure

Both ground and resonant levels have, in fact, an internal structure. The $6F$ is a doublet whose two sublevels $6\,^2F_{5/2}$ and $6\,^2F_{7/2}$ are separated by $0.1\,cm^{-1}$. The $6S_{1/2}$ exhibits hyperfine structure[12] of $0.3\,cm^{-1}$. In the case of cylindrical focusing, no experimental evidence has been given of the influence of these structures. This can be easily explained by the fact that the energy difference necessary to achieve the resonance on one or the other transition is of the order of 5 mJ, which is about our experimental error of energy measurements. The situation is different in the case of a collimated beam. There, the same absolute intensity difference in the interaction volume leads to an energy difference of several tens of mJ, which is easily detectable. Figure 12 shows a curve obtained with a collimated beam in the close vicinity of the resonance. It obviously exhibits two bends instead of the four expected. Their abscissas are separated by $4 \times 10^7\ W\,cm^{-2}$. This intensity difference corresponds to a shift of $0.17\ cm^{-1}$, which is of the order of magnitude of the level splitting involved here. Although the respective roles of the different sublevels involved here is not clear, we think that this particular result, which needs further investigation, must be attributed to the internal structure of 6S and $6F$ levels.

V. CONCLUSION

The resonant multiphoton ionization of cesium atoms by a single transverse and longitudinal mode laser has been investigated. The large variations of the experimental order of nonlinearity K_{expt} have been interpreted as stemming from shifts of resonance which strongly affect the ionization probability.

According to this interpretation, the break of K_{expt} from high to low values for rising laser intensities marks the achievement of the dynamic resonance, which is the exact compensation of the static detuning by the intensity dependent level shift. This particular feature of K_{expt} gives a correspondence between the shift of the resonance and the laser intensity which perturbs the atom. Shift values deduced from dynamic compensation measurements do not depend on the large interaction volume variations. In contrast, these variations significantly affect the number of ions measured under conditions of resonance.

The results obtained in this way lead us to make several remarks. Both methods give shifts linear in the laser intensity, and the agreement with the theoretical estimates seems rather good. This proves that no account need be taken of a resonant sixth-order shift owing to the three-photon coupling between 6S and $6F$ levels, at least in the intensity range we are working in. We point out that in this paper the energy shift of the $6S - 6F$ transition has often been reduced to a shift of the $6F$ level. In fact, it results from the shifts of both 6S and $6F$ levels, which must be separated. Furthermore, an essential point is that all of these shift measurements are based on the assumption that the maximum of the ionization probability coincides with the exact resonant wavelength (taking into account the level shifts). We have seen in the theoretical survey that this is only an approximation. No experimental evidence of its validity has been

given yet, and the theoretical estimates are rather uncertain. Thus an ambiguity remains between the two usual acceptances of the word "resonance": wavelength at the maximum of ionization probability, or energy of the K_1 photons which matches an atomic transition energy. For all of these reasons, we are inclined to think that an accurate spectroscopic measurement of the real level shifts involved here will be necessary. This will allow separation of the 6S and 6F contributions to the energy shift of the transition. Moreover, agreement or disagreement of such spectroscopic measurements with our measured "resonance shifts" should be decisive in deciding the importance of other effects in these resonant ionization processes.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to express their gratitude to Dr. C. Manus and Dr. G. Mainfray for their direction and stimulating interest. We are indebted to Dr. Y. Gontier and Dr. M. Trahin for helpful discussions and to R. Laprade, D. Fondant, J. Delcher for technical assistance.

APPENDIX

From the formula (2), we can deduce the number of ions dN_i created in a small volume dv during the time dt.

$$dN_i = n_0 \Gamma I^k \, dv \, dt , \tag{6'}$$

where n_0 is the neutral density and I is the local field intensity. In fact, the experimental number of ions is instead obtained as a function of the laser energy in a pulse, and the problem is to derive from this energy the field intensity or the photon flux, which are generally used in theoretical calculations. Moreover, if we want to obtain an experimental value of the ionization cross section from the total number of ions, we have to know the interaction volume, which, since the phenomenon is not linear, is different from the focal volume.

Focal volume

If z is the light-propagation direction, and if we neglect the field depletion owing to the ionization, we know that the energy $\mathcal{E}(z)$ which crosses any plane perpendicular to the z axis during a laser shot is conserved. Thus if $\mathcal{E}_L$ is the measured laser energy, we have

$$\mathcal{E}_L = \mathcal{E}(z) = \int I(x, y, z, t) \, dx \, dy \, dt , \tag{7}$$

where the integration is extended to the entire xy plane and to the pulse duration. In the case of a Gaussian pulse, after integration over t, we have

$$\mathcal{E}_L = \tau \int I(x, y, z) \, dx \, dy , \tag{8}$$

where τ is the $1/e^{\pi/4}$ width of the pulse. $I(x, y, z)$ can be expressed in the following form:

$$I(x, y, z) = I_M F(x, y, z) , \tag{9}$$

where I_M is the maximum intensity in the focal volume and $F(x, y, z)$ is a dimensionless shape factor. If the origin of coordinates is chosen at the point of best focus, we have

$$F(0, 0, 0) = 1 .$$

Thus we can write

$$\mathcal{E}_L = I_M \tau \int F(x, y, z) \, dx \, dy , \tag{10}$$

$$\mathcal{E}_L = I_M \tau S_z , \tag{11}$$

where S_z, which has the dimension of a surface, must not depend on z. Thus we have

$$I_M = \mathcal{E}_L / \tau S_z . \tag{12}$$

The value of S_z is obtained by photometric measurements. An infrared-sensitive photographic film is placed perpendicular to the z axis, and moved millimeter by millimeter on each side of the best focus. One photograph is taken in each position, the laser energy being kept constant. The photographs are then analyzed with an isodensitracer which draws the isophot lines representing the intensity distribution in the beam. Each area S_n included between two isophot lines corresponds to a small interval of optical density Δd centered around an optical density d_n. Taking account of the fact that F_n is normalized to unity at its maximum, F_n is known in every point of the focal volume, and S_z can be easily calculated as follows:

$$S_z = \left(\sum_n S_n F_n \right)_{(z)} , \tag{13}$$

and must be found constant for each value of z. The method, whose principle is summarized in Fig. 13, gives the following values:

$$S_0 = S_z = (0.38 \pm 0.04) \text{ mm}^2 .$$

In Fig. 14 the maximum value of F_n in each plane of constant z is plotted vs z. It represents the variation of the intensity along this axis.

Interaction volume

The total number of ions created in the interaction can be found via integration of Eq. (6) to be

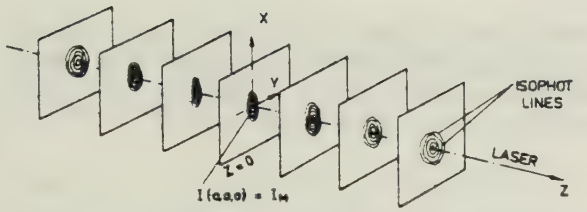


FIG. 13. Focal volume measurements. In a set of planes perpendicular to the laser axis, a photograph is taken and then analyzed by an isodensitracer. The intensity distribution is characterized by isophot lines.

$$N_{i,p} = \Gamma n_0 \int I^k(x,y,z,t)\,dx\,dy\,dz\,dt\,, \tag{14}$$

if

$$I(x,y,z,t) = I_M F(x,y,z) G(t)\,. \tag{15}$$

Then

$$N_{i,p} = \Gamma n_0 \tau_k I_M^k \int S_k(z)\,dz\,, \tag{16}$$

where

$$\tau_k = \int G^k(t)\,dt\,, \tag{17}$$

$$S_k(z) = \int F^k(x,y,z)\,dx\,dy\,. \tag{18}$$

$S_k(z)$ represents the contribution of a slice

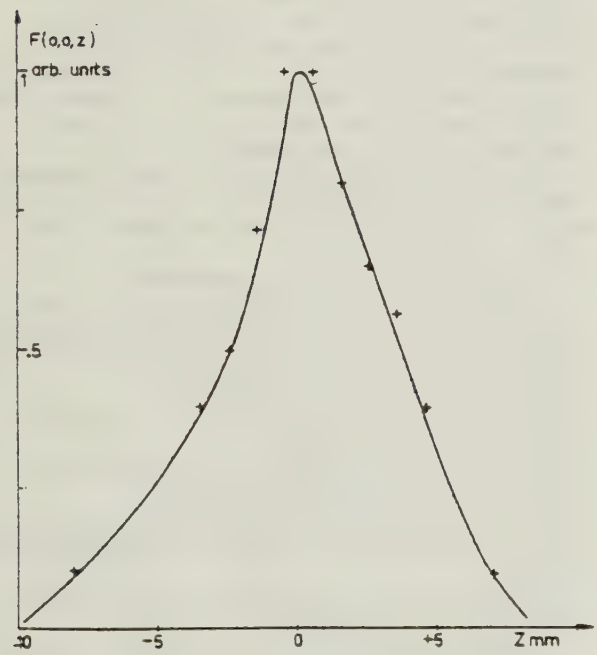


FIG. 14. Intensity distribution along the laser axis, normalized to unity, vs the distance to the best focus.

$(z, z+dz)$ to the ion creation. Contrary to S_z, it strongly depends on z and can be obtained from our photometric measurements as follows:

$$S_k(z) = \left(\sum_n F_n^k S_n\right)_{(z)}\,. \tag{19}$$

The interaction volume is

$$V_k = \int S_k(z)\,dz\,. \tag{20}$$

Since the effective order of nonlinearity, K_{expt}, can be very different from the off-resonance K_0 (equal to 4 in our case), it appears that the interaction volume must depend strongly on the laser wavelength, through the value of K_{expt}. This dependence is experimentally demonstrated in the following way: The laser is successively operated at three different wavelengths corresponding to three different values of Δ_0 (−20, −1, and +1 cm^{-1})

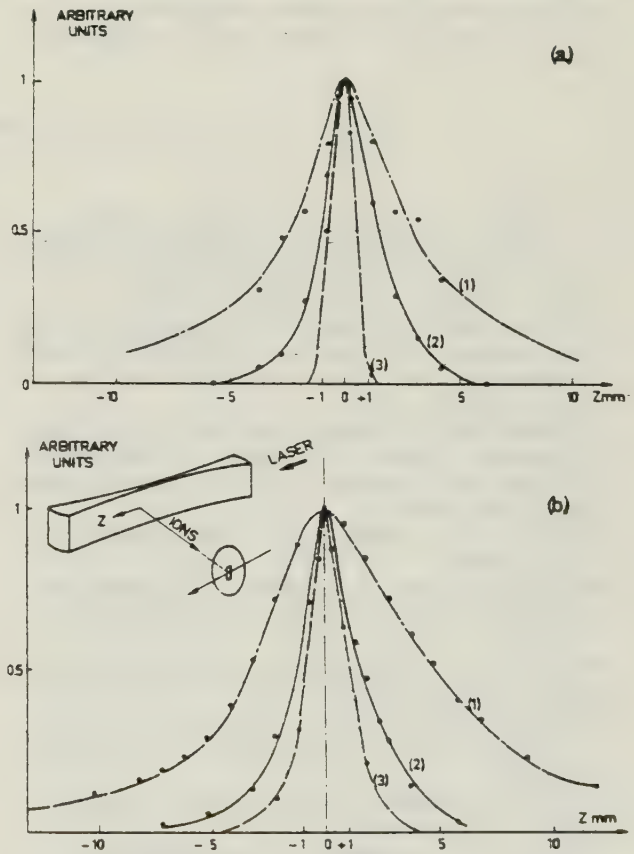


FIG. 15. Z distribution of the number of ions measured by two methods. (a) From photometric measurements, the contribution of each z = const plane to ion creation is calculated in three cases, (1) $k = 2$, (2) $k = 4$, (3) $k = 15$. (b) Ion distribution is analyzed by moving the slit of the ion collector in front of the interaction volume for three values of K_{expt}. (1) $K_{expt} = 2$, (2) $K_{expt} = 4$, (3) $K_{expt} = 15$. The three curves are normalized to unity.

and, respectively, to the three orders of nonlinearity, 4, 15, and 2. The ions created are collected by the electron multiplier through a 1-mm-wide slit which is moved in front of the lens focus from shot to shot, millimeter by millimeter, the laser energy being kept constant. The number of ions collected, N_{is}, must then be proportional to $S_k(z)\Delta z$, where Δ_z is the slit width.

Close to resonance, where we have seen that K_{expt} can depend strongly on the laser intensity, we have made sure that for the chosen value of the laser energy the exact resonance conditions are not achieved in any point of the interaction volume. Therefore K_{expt}, which is an average value on the whole interaction volume, can be accepted as representative of the phenomenon in this volume. In Fig. 15 the comparison of the two experimental dependences of $S_k(z)$ is made. Figure 15(a) shows the dependence of $S_k(z)$ on z, where $S_k(z)$ is calculated from the photometric measurements. Figure 15(b) shows this dependence derived from the ion measurements. The very good agreement between these two results demonstrates the dependence of the interaction volume on the experimental order of nonlinearity. Three values of V_k have been calculated, and we have found

$$V_4 = 0.36 \text{ mm}^3, \quad V_{15} = 0.05 \text{ mm}^3, \quad V_2 = 1.2 \text{ mm}^3.$$

This explains why we are reluctant to give a value of the ionization probability instead of a number of ions created. We insist on the fact that if the exact resonance occurs at any point the rather simple image we have given of the interaction volume becomes completely false (Fig. 11). In particular, K_{expt} is then a function of space and time coordinates; this must be taken into account to perform the integrations which lead to the expressions of the interaction time and interaction volume. The calculations become rapidly intractable, and have not been performed. Therefore we feel that great precautions must be taken in this case before identifying a number of ions to an ionization probability.

---

[1]H. B. Bebb and A. Gold, Phys. Rev. 143, 1 (1966).
[2]H. B. Bebb, Phys. Rev. 149, 25 (1966); 153, 23 (1967).
[3]G. S. Voronov and N. B. Delone Zh. Eksp. Teor. Fiz. 50, 78 (1966) [Sov. Phys.-JETP 23, 54 (1966).
[4]J. L. Hall, IEEE J. Quantum Electron. QE-2, 361 (1966).
[5]V. M. Morton, Proc. Phys. Soc. (Lond.) 92, 301 (1967).
[6]I. Popescu, C. Ghita, and N. Niculescu, Phys. Lett. 24A, 276 (1967).
[7]Y. Gontier, and M. Trahin, Phys. Rev. 172, 83 (1968).
[8]P. Agostini, G. Barjot, J. F. Bonnal, G. Mainfray, C. Manus, and J. Morellec, IEEE J. Quantum Electron. QE-14, 667 (1968).
[9]S. L. Chin, N. R. Isenor, and M. Young, Phys. Rev. 188, 7 (1969).
[10]P. Agostini, G. Barjot, G. Mainfray, C. Manus, and J. Thebault, IEEE J. Quantum Electron. QE-6, 782 (1970).
[11]R. A. Fox, R. M. Kogan, and E. J. Robinson, Phys. Rev. Lett. 26, 1416 (1971).
[12]G. Baravian, R. Benattar, J. Bretagne, G. Callede, J. L. Godart, and G. Sultan, Appl. Phys. Lett. 18, 387 (1971).
[13]B. Held, G. Mainfray, C. Manus, and J. Morellec, Phys. Lett. 35A, 257 (1971).
[14]B. A. Zon, N. L. Manakov, and L. P. Rapoport, Zh. Ekp. Teor. Fiz. 61, 968 (1971) [Sov. Phys.-JETP 34, 515 (1972)].
[15]P. Lambropoulos, Phys. Lett. 40A, 199 (1972).
[16]J. Bakos, A. Kiss, L. Szabo, and M. Tendler, Phys. Lett. 39A, 317 (1972).
[17]P. Agostini, P. Bensoussan, and J. C. Boulassier, Opt. Commun. 5, 293 (1972).
[18]R. Evans and P. Thoneman, Phys. Lett. 39A, 133 (1972).
[19]G. A. Delone, N. B. Delone, and G. K. Piskova, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 62, 1272 (1972) [Sov. Phys.-JETP 35, 672 (1972)].
[20]M. Lu Van, G. Mainfray, C. Manus, and I. Tugov, Phys. Rev. A 7, 91 (1973).
[21]B. Held, G. Mainfray, C. Manus, J. Morellec, and F. Sanchez, Phys. Rev. Lett. 30, 423 (1973).
[22]G. Brincourt, R. Caccioli, and Ch. Millet, Opt. Commun. 7, 384 (1973).
[23]D. T. Alimov, N. K. Berez'hetskaya, G. A. Delone, and N. B. Delone, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 64, 1178 (1973) [Sov. Phys.-JETP 37, 599 (1973)].
[24]C. Lecompte, G. Mainfray, C. Manus, and F. Sanchez, Phys. Rev. A 11, 1009 (1975).
[25]E. H. A. Granneman and M. J. Van der Wiel, J. Phys. B 8, 1617 (1975).
[26]F. Sanchez, Nuovo Cimento 11, 305 (1975).
[27]G. A. Delone and N. B. Delone, Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis'ma Red. 10, 413 (1969) [JETP Lett. 10, 265 (1969)].
[28]J. S. Bakos, Phys. Lett. 41A, 163 (1972).
[29]G. Petite, J. Appl. Phys. 46, 3462 (1975).
[30]B. Held, G. Mainfray, C. Manus, and J. Morellec, Phys. Rev. Lett. 28, 130 (1972).
[31]W. Zernik, Phys. Rev. 132, 320 (1963); 133, A117 (1964); 135, A51 (1964); 172, 420 (1968).
[32]B. A. Zon, N. L. Manakov, and L. P. Rapoport, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 61, 968 (1971) [Sov. Phys.-JETP 34, 515 (1972)].
[33]Y. Gontier and M. Trahin, Phys. Rev. 172, 83 (1968); Phys. Rev. A 4, 1896 (1971).
[34]Y. Gontier and M. Trahin, Phys. Lett. 36A, 463 (1971).
[35]Y. Gontier and M. Trahin, Phys. Rev. A 7, 1899 (1973).
[36]Y. Gontier and M. Trahin, Phys. Lett. 54A, 341 (1975).
[37]S. Feneuille and L. Armstrong, Jr., J. Phys. (Paris)

36, L235 (1975).
[38]L. Armstrong, Jr., L. B. Beers, and S. Feneuille, Phys. Rev. A 12, 1903 (1975).
[39]U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961).
[40]A. N. Nesmeyanov, *Vapor Pressure of the Chemical Elements* (Elsevier, Amsterdam, 1963).
[41]Conditions of the experiment described in Ref. 30.
[42]H. R. Kratz, Phys. Rev. 75, 1844 (1949).

APPENDICE A-2

Volume 65A, number 4 PHYSICS LETTERS 20 March 1978

THREE-PHOTON IONIZATION OF CESIUM ATOMS WITH RESONANCE ON HIGH LYING STATES

D. NORMAND, G. PETITE and J. MORELLEC
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Service de Physique Atomique, 91190 Gif-sur-Yvette, France

Received 28 November 1977

Three-photon ionization of cesium atoms is investigated with two-photon resonances on $16^2P_{1/2}$ and $16^2P_{3/2}$ states. Resonance profiles are studied, and exhibit the narrowest ionization widths observed until now. An application to the study of the dc Stark effect of the 16P states is reported.

In recent years, resonant multiphoton ionization has been the subject of a great interest both theoretical and experimental ([1] and references quoted therein). A decisive improvement of the experimental techniques has resulted from the use of single transverse and longitudinal mode solid state lasers [1,2] which deliver beams of high intensities with good spatial and temporal characteristics. However, the poor tunability of such lasers reduces the number of feasible experiments. This can be overcome by working with atoms previously excited [3]. This solution has been used in the work reported here, to study resonances on high-lying states in multiphoton ionization of cesium atoms.

The principle of the experiment is the following: when submitted to an intense laser field, an atom whose ionization potential is greater than the energy of one photon can be ionized by absorption of several photons. In this case, if the energy of an integer number of photons is equal to that of an allowed atomic transition, a resonance occurs, and this causes a dramatic increase of the ionization probability. Our experiment is illustrated more precisely in fig. 1. Cesium atoms in the ground state are first excited to the $6P_{3/2}$ state by absorption of one photon of wavelength 8521 Å. These excited atoms can then be ionized by the absorption of three photons produced by a tunable Nd-Glass laser. In this ionization process, intermediate two-photon resonances occur for the

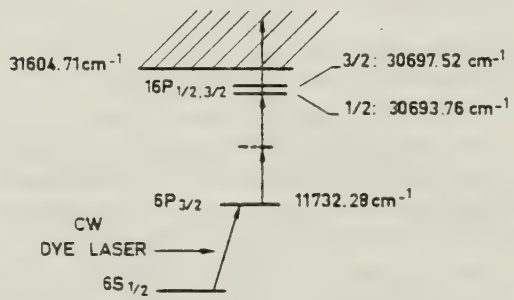


Fig. 1. Schematic of the "two-step" multiphoton ionization of cesium.

$6P_{3/2} \rightarrow 16P_{3/2}$ and $6P_{3/2} \rightarrow 16P_{1/2}$ atomic transitions for the wavelengths of 10 547.73 Å and 10 545.65 Å respectively.

The experimental arrangement is similar to that described in ref. [1]. A cesium vapor, in saturated vapor pressure conditions, with a density of 10^{10} atoms/cm^3, is irradiated by a CW dye laser which supplies 80 mW at 8521 Å with a bandwidth of 0.4 Å. A cylindrical lens focuses the laser beam into the cesium vapor, and the resulting laser intensity is high enough to saturate the $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ transition. The excited atoms are then ionized by interaction with the field of a Q-switched Nd-Glass laser. This second laser is linearly polarized and is operated in a single transverse and longitudinal mode. It delivers a 37 ns pulse

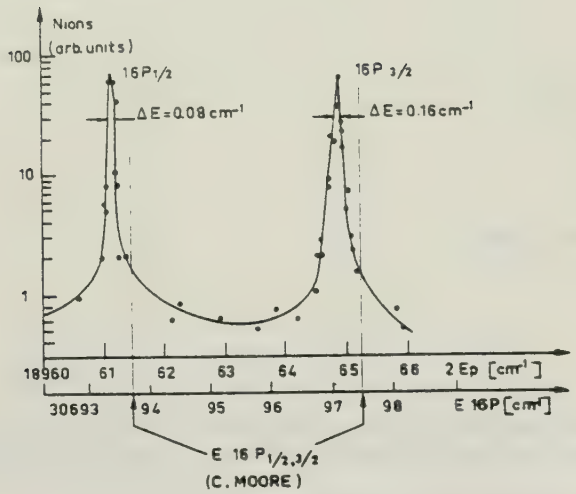


Fig. 2. $6^2P_{3/2} \rightarrow 16^2P_{1/2,3/2}$ resonances. The slight difference between the observed transition energies and the energies quoted in the literature is assumed to be due to inaccuracies in the tables.

and can be tuned from 10 500 Å to 10 610 Å with a bandwidth of about 30 MHz. The Nd-Glass laser beam is also focused into the cesium vapor by a cylindrical lens. Ions are thus created at the focus of the lens by multiphoton ionization of $6^2P_{3/2}$ cesium atoms. The laser intensities used throughout this paper are in the range of 5×10^7 to 5×10^8 W/cm^2. A static electric field is applied to make the ion collection possible. This field is applied by using a pulsed accelerating voltage just after the ion creation.

The resonant multiphoton ionization of cesium is investigated by holding the laser energy constant, and scanning the wavelength across the $6P_{3/2} \rightarrow 16P$ two-photon resonances. The results of such an experiment are shown in fig. 2. As expected, two sharp resonances appear. Their energies are found to be 18 964.88 cm^{-1} and 18 961.17 cm^{-1}, corresponding respectively to resonances on the $16^2P_{3/2}$ and $16^2P_{1/2}$ states. These results differ slightly from those reported in the Moore tables. We have repeated the experiment for laser intensities from 5×10^7 W/cm^2 to 5×10^8 W/cm^2 without noticeable change in the positions of the resonances. This gives the evidence that, within this intensity range, no light shift is observed. Moreover, it was verified that no residual static field caused a possible shift. Therefore, we think the positions measured here for the 16P states are exact. On the other hand, the widths of the resonance peaks, respectively 0.16 cm^{-1} and 0.08 cm^{-1} for the $16^2P_{3/2}$ and the $16^2P_{1/2}$ states, are the weakest resonance widths observed until now in ionization processes. Note that the relevant Doppler width, which is of the order of a few hundredths of the wavenumber, is no longer negligible compared to the observed resonance widths.

If the ion collection field is applied before the ion creation, the resonant states, owing to their large radii, are subject to large dc quadratic Stark shifts. This effect has been extensively treated [4], and in the case of P states of alkali atoms, the theory leads to the following conclusions.

(i) Both levels ($P_{3/2}$ or $P_{1/2}$) are shifted, but only the $P_{3/2}$ level is split.

(ii) Even if the hyperfine structure is negligible in the unperturbed state, the Stark shift of a given atomic state depends significantly on the value of the total atomic angular momentum, and on the square of its projection on the quantification axis.

We have repeated our experiment, using a permanent accelerating field. The positions of the resonances were measured for a range of different values of the applied field and fig. 3 shows the resonances at a field of 1 kV/cm. As expected, both resonances are shifted, and the one corresponding to the $16^2P_{3/2}$ state is split. The two points emphasized above are clearly demonstrated: no splitting occurs for the $16^2P_{1/2}$ state, and the number of components of the $16^2P_{3/2}$ resonance is larger than two, which would have been expected from the J degeneracy of this state.

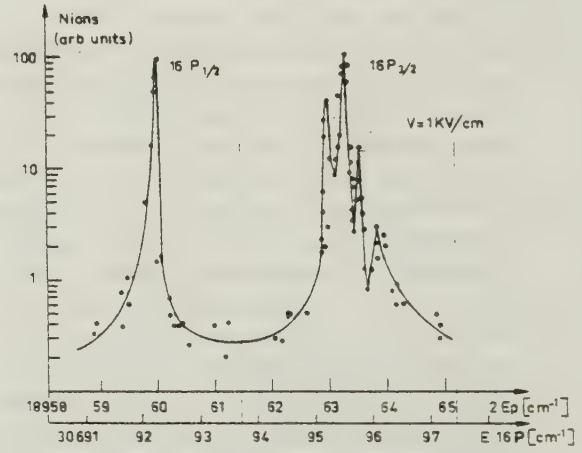


Fig. 3. $6^2P_{3/2} \rightarrow 16^2P_{1/2,3/2}$ resonances under application of a static field of 1 kV/cm.

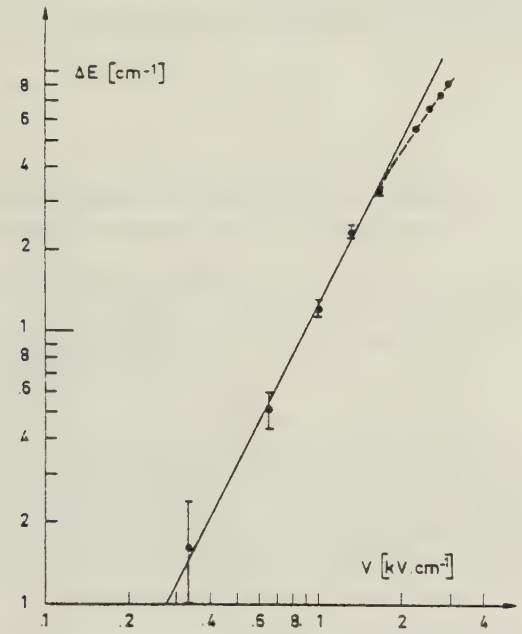


Fig. 4. Measured Stark shift of the $16^2P_{1/2}$ level versus the applied electric field in log–log coordinates.

We have measured the Stark shift of the $16^2P_{1/2}$ state for a set of different values of the electric field, and the result is shown in fig. 4, where the Stark shift of the $6^2P_{3/2}$ state has been neglected, as being of about 2% of the $16^2P_{1/2}$ Stark shift. Within experimental error, a log–log plot of the shift versus the applied electric field is a straight line with a slope of two, as expected for a quadratic Stark shift. The scalar polarizability of the $16^2P_{1/2}$ level is found from the data presented in fig. 4 to be (2.5 ± 0.16) $cm^{-1}/kV^2\ cm^{-2}$. A departure from the straight line is observed for fields exceeding 2 kV/cm. For such high fields, the Stark shifts are of the order of magnitude or greater than the fine structure and the conditions assumed in making the perturbation calculation of ref. [4] are no longer fulfilled. No accurate determination of the wavefunctions or oscillator strengths being available for the involved atomic states we have not calculated a theoretical value of this polarizability; but our experimental value will offer a convenient test for any new determination of the cesium wavefunctions.

In conclusion, we would like to emphasize that the method reported here makes possible a large variety of experiments on resonant multiphoton ionization processes, in very good conditions from the light-statistic point of view. With a few improvements (such as use of Doppler-free methods in resonant multiphoton ionization), it gives access to the accurate determination of ionization widths. Moreover, resonant multiphoton ionization has been demonstrated to be a useful spectroscopic method.

References

[1] J. Morellec, D. Normand and G.Petite, Phys. Rev. 14 (1976) 300.
[2] V.A. Grinchuk, G.A. Delone and K.B. Petrosyan, Kratkie Soobshcheniva Fizike no. 3 (1975) 32 (Sov. Phys. Lebedev Institute reports no. 3 (1975)).
[3] J. Bakos, A. Kiss, L. Szabo and M. Tendler, Phys. Lett. 39A (1972) 317.
[4] J.R.P. Angel and P.G.H. Sandars, Proc. Roy. Soc. A305 (1968) 125.

APPENDICE A-3

Reprinted from **APPLIED OPTICS**, Vol. 18, page 141, January 15, 1979
Copyright 1979 by the Optical Society of America and reprinted by permission of the copyright owner.

Continuous frequency scanning of a stabilized single-mode Q-switched Nd^{3+}: glass laser

J. Morellec, D. Normand, and G. Petite

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Service de Physique Atomique, 91190 Gif-sur-Yvette, France.
Received 16 October 1978.
0003-6935/79/020141-02$00.50/0.
© 1979 Optical Society of America.

In the past few years, whenever high power was needed, in particular in multiphoton experiments where the cross sections of the involved processes are very low, Nd^{3+} glass lasers have been used. The demand for powerful, narrowband, and tunable lasers has led us to develop a tunable passively Q-switched Nd^{3+} glass laser that operates in single-mode conditions.[1]

In such a laser, as shown on Fig. 1, the single-mode generation is essentially due, in addition to the BDN passive Q-switching dye, to the superposition of the mode structures of a cavity C and a subcavity C'. The ratio $\mathcal{L}/\mathcal{L}'$ for optical lengths of C and C' has to be an integer so that constructive interferences can be achieved for the same frequency on both cavities. In our case $\mathcal{L}/\mathcal{L}'$ is exactly equal to 4. But the discrete scanning of the laser frequency over the subcavity modes, whose separation is 1.25 GHz, is inadequate for high resolution applications. Unfortunately the presence of two mode structures is a great impediment against continuous frequency scanning. We present here a convenient method to scan simultaneously two mode structures with an accuracy of two parts in 10^7.

In order to obtain an equivalent frequency stability, we have to take into account the variation of the air refractive index with the temperature since $(1/n)\,(\partial n/\partial t) = -7.6 \times 10^{-7}/°C$. The laser is therefore inserted in two separate boxes (Fig. 1) whose temperatures are controlled within 0.1°C. The first one, including the subcavity C' and the birefringent filters, is kept at a constant temperature T_1; the temperature of the second is adjusted in order to achieve a good coincidence of the two mode structures. This setup allows us to reach a frequency stability of ±50 MHz over several tens of shots at a bandwidth down to 15 MHz.

It is possible to scan discretely the laser frequency over the subcavity modes by controlling the M_2 and M_2' plate temperatures.[1] For continuous tuning of the laser frequency, it is however necessary to vary the optical lengths $\mathcal{L}$ and $\mathcal{L}'$ in order to shift simultaneously the modes of C and C'. Hänsch proposed a method convenient with dye lasers,[2] which consists in varying the air pressure inside the whole laser cavity; but many technical reasons make this procedure inadequate for solid-state lasers. In order to scan accurately the laser frequency and avoid sophisticated pressure measurements, we only vary the air pressure inside two Brewster tilted cells of thickness $e = 12$ mm and $e' = 3$ mm, respectively, inserted in the C and C' cavities. In this way, the relative variations of $\mathcal{L}$ and $\mathcal{L}'$ are kept constant regardless of the air pressure;

$$\frac{\delta\mathcal{L}}{\mathcal{L}} = \frac{\delta\mathcal{L}'}{\mathcal{L}'} = \frac{e\delta n}{\mathcal{L}} = \frac{e'\delta n}{\mathcal{L}'} = \frac{\delta\nu}{\nu},$$

where δn is the air refractive-index variation.

The two corresponding mode structures will then be scanned simultaneously. Since the air refractive index varies linearly with the air pressure,[2] the variation of the laser frequency with the air pressure can be straightforwardly deduced to be $(\partial\nu)/(\partial p) = \nu(e/\mathcal{L})/[(\partial n)/(\partial p)]$, which, with our data, leads to $(\partial\nu)/(\partial p) = 2.6$ MHz/Torr.

As shown in Fig. 2, the frequency measurements are made with both a spectrograph and a Fabry-Perot interferometer. The spectrograph gives an absolute determination of the laser frequency with an accuracy of 500 MHz. The F.P. is operated in vacuum, and its temperature is kept constant within 0.02°C. The F.P. rings are focused on the photocathode of a Vidicon,

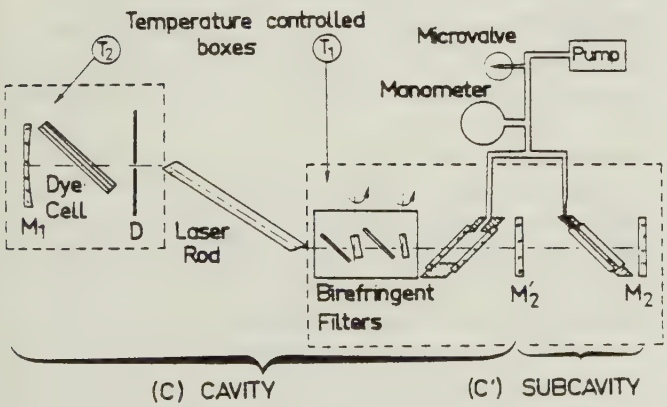


Fig. 1. Scheme of the laser cavity.

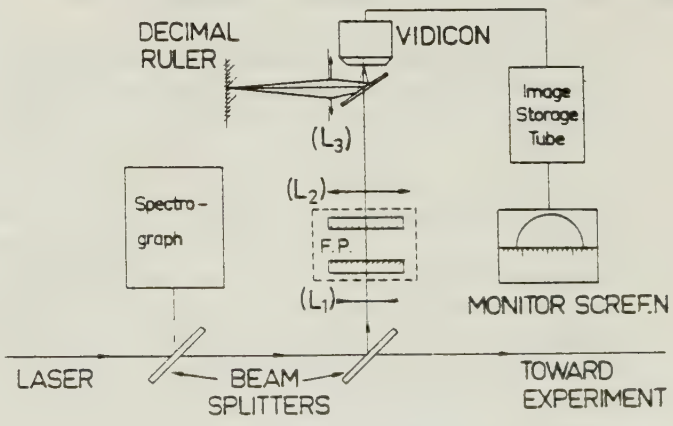


Fig. 2. Wavelength measurement setup.

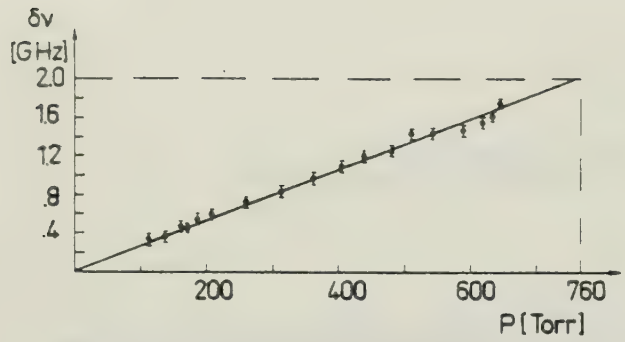


Fig. 3. Pressure frequency tuning.

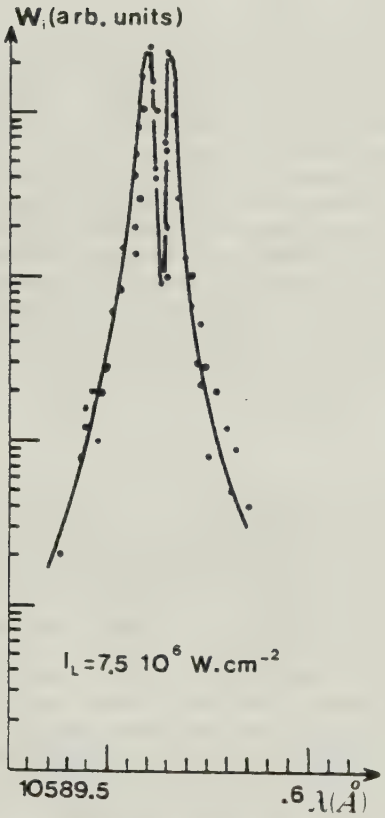


Fig. 4. Resonant three-photon ionization probability of the cesium atom in its $6^2P_{3/2}$ state, as a function of the laser wavelength, in the vicinity of the $6^2P_{3/2} \rightarrow 12F_{5/2,\,7/2}$ resonance. Fine structure of the $12F$ level: (0.019 ± 0.012) cm^{-1}.

memorized on a recording storage tube, and displayed on a monitor screen. One gets rid of the Vidicon distortion by projecting the image of a decimal ruler on the photocathode of the Vidicon.

It is thus possible to measure directly the diameter ϕ of the first F.P. ring on the monitor screen. If one measures with a spectrograph the wavelength λ_0 corresponding to the diameter ϕ_0, the wavelength λ corresponding to ϕ is deduced from

$$\lambda = \lambda_0 \frac{\cos\left[(g\phi)/(2f)\right]}{\cos\left[(g\phi_0)/(2f)\right]},$$

where f is the lens focal length and g the projection ratio between ruler and Vidicon.

The F.P. characteristics, finesse 100 and FSR of 5 GHz, allow us to reach a relative accuracy of 50 MHz in the frequency measurements.

The experimental results are shown on Fig. 3, where the laser frequency is plotted vs the air pressure.

Two remarks can be made:

(1) The laser frequency is linear in the air pressure. The experimental results are in good agreement with the calculated value of 2.6 MHz/Torr.

(2) The small dispersions of the experimental points are characteristic of frequency stabilization of the same order as our frequency measurement accuracy.

Figure 4 presents one typical result which can be obtained with this laser.[3] It shows the variations of the three-photon ionization cross section of the cesium atom in its $6^2P_{3/2}$ state, in the vicinity of the two-photon $6^2P_{3/2} \rightarrow 12^2P_{5/2,\,7/2}$ resonance, for a laser intensity of 7.5 MW cm^{-2}. The width of the resonance peaks is the Doppler width of the resonant transition, which is, in photon energy, around 300 MHz, and is the weakest resonance width observed in such experiments until now. Laser intensities used here are rather low, but the use of the full 80-MW power of our laser allows us to obtain power densities up to several TW cm^{-2}. This, together with the high spectral qualities of our laser (bandwidth 15 MHz, stability ±50 MHz, total tunability with 100 Å), will be very useful in studying wavelength selective high order multiphoton processes.

The authors thank J. Thebault for his constant help in working out the electronics of this experiment.

References

1. G. Petite, J. Appl. Phys. 46, 3462 (1975).
2. R. Wallenstein and T. W. Hänsch, Appl. Opt. 13, 1625 (1974).
3. G. Petite, J. Morellec, et D. Normand, to be published in J. Phys. (Paris) Feb. 1979.

APPENDICE A-4

Classification
Physics Abstracts
32.80K

Resonant multiphoton ionization of caesium atoms

G. Petite, J. Morellec and D. Normand

Service de Physique Atomique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay,
B.P. n° 2, 91190 Gif sur Yvette, France

(*Reçu le 24 août 1978, accepté le 19 octobre 1978*)

Résumé. — L'objet de cet article est l'étude du phénomène d'ionisation multiphotonique résonnante (IMPR) de l'atome de césium soumis au champ intense d'un laser au verre dopé au néodyme. Une première partie est consacrée à l'exposé d'une théorie récente de l'IMPR, sous une forme simplifiée, pour en tirer les informations essentielles sur la physique de l'IMPR. Nous présentons ensuite deux expériences d'IMPR du césium : ionisation à quatre photons de l'atome de césium dans son état fondamental, avec résonance à trois photons sur le niveau 6F ; ionisation à trois photons de l'atome de césium dans son état $6^2P_{3/2}$ avec résonance à deux photons sur le niveau 12F. Dans la première expérience, on résout la structure fine de la transition résonnante, ce qui permet de mettre en lumière et d'analyser l'effet important des formes d'impulsions et des conditions de focalisation sur nos résultats expérimentaux. Nous donnons aussi des interprétations récentes de certains résultats publiés auparavant [1]. Dans la deuxième expérience, on mesure la structure fine du niveau 12F, qui est trouvée égale à $(0{,}016 \pm 0{,}008)\ cm^{-1}$ et on montre que nous arrivons aux limites imposées par l'effet Doppler. Les résultats de ces expériences sont en bon accord avec les prévisions théoriques, et permettent de considérer comme satisfaisante l'image physique que nous donnent de l'IMPR les récents travaux à ce sujet.

Abstract. — This paper studies the resonant multiphoton ionization (RMPI) phenomenon, in the case of caesium atoms interacting with the intense field of a neodymium-Glass laser. In the first part, we present a recent theory of RMPI, in a simplified form in order to obtain the main informations on the physics of RMPI. Then we present two experiments of RMPI : four-photon ionization of the caesium atom in its ground state, with a three-photon resonance on the 6F level and three-photon ionization of the caesium atom is its $6^2P_{3/2}$ state with a two-photon resonance on the 12F level. In the first experiment, the internal structure of the resonant transition is resolved, enabling us to point out and analyse the important effect of pulse shapes and focusing conditions on our experimental results, which are discussed in detail. We also give some new interpretations of results published previously [1]. In the second experiment, we measure the 12F fine structure — which is found to be $(0.016 \pm 0.008)\ cm^{-1}$ — and show that we have reached the limits imposed by the Doppler effect. These experimental results are in good agreement with the theoretical predictions suggesting that the physical picture given of RMPI by recent works on this subject is satisfactory.

Introduction. — The aim of this paper is to present an ensemble of results obtained in our laboratory on resonant multiphoton ionization (RMPI) of caesium atoms.

In the first part, we present one of the recent theories of RMPI, in its most simplified form, in order to outline the main physical ideas contained in these formalisms. Then we present the results of two experiments on RMPI of caesium atoms : four-photon ionization of the caesium atom in its ground state ($6^2S_{1/2}$) with a three-photon resonance on the 6F level ; three-photon ionization of the caesium atom in its $6^2P_{3/2}$ state, with a two-photon resonance on the 12F level. The comparison between the experimental results and the corresponding theoretical predictions will allow us to decide whether the physical image given of RMPI by the theory is satisfactory or not.

We recall the results of a previous paper [1] and give for the first time the corresponding theoretical interpretations.

Our main purpose in these experiments has been to match as closely as possible the conditions of the theoretical calculations, in order to make comparison between theoretical and experimental results realistic. This will result in one of the most original features of our experiments, which is there being performed with a single transverse and longitudinal mode Nd-

Glass laser, so that we eliminate the influence of the light statistics which is well understood only off resonance [2].

A resonance occurs in the multiphoton ionization processes when the energy of an integer number of photons is equal to that of an allowed atomic transition, like in the case of figure 1, which schematizes a four-photon — three-photon resonant — ionization process, chosen as an example in the following theoretical survey.

1. **Theory.** — One of the recent theories of RMPI makes use of the resolvant formalism [3], applied to the dressed atom model [4]. It has been developed in our laboratory by Gontier and Trahin, and applied to the case of the four-photon ionization of caesium [5]. By using a very sophisticated treatment of the problem they are able to derive exact expressions for the resonant multiphoton ionization probability and other related quantities, with which we will compare our experimental results. The aim of the present theoretical survey is to present a simplified form of this theory which, if improper for accurate numerical calculations, contains nonetheless all the physics of RMPI.

It readily follows from figure 1 that the following states of our dressed atom will appear in the four-photon — three-photon resonant — ionization process we have chosen for an example.

— The initial state $| g, n \rangle$, composed of an atom in its ground state $| g \rangle$ and a field, supposed to be reduced to a single mode of the laser cavity, of frequency ω_p, described by its occupation number n. The energy of this state is $(E_g + n\omega_p)$ (throughout all this paper, we take $\hbar = c = 1$).

— Two sets of intermediate states $| i, n - 1 \rangle$ and $| j, n - 2 \rangle$, whose energies $(E_i + (n - 1)\omega_p)$ and $(E_j + (n - 2)\omega_p)$ are, since these states are supposed to be non-resonant, very different from $(E_g + n\omega_p)$.

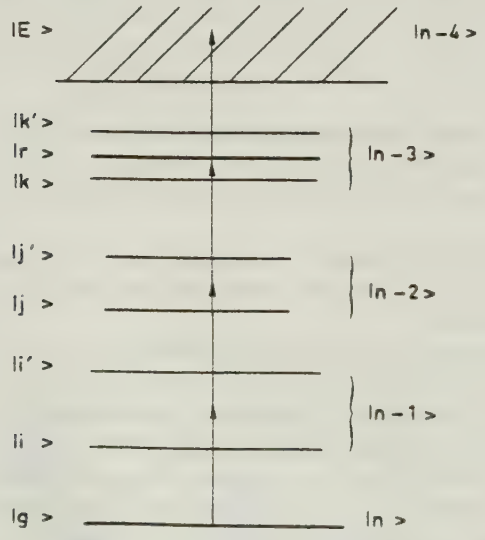


Fig. 1. — Resonant multiphoton ionization process scheme.

By neglecting the effect of states such as $| i, n + 1 \rangle$ or $| j, n + 2 \rangle$, we make here the common R.W.A. approximation.

— The resonant state $| r, n - 3 \rangle$, whose energy is, due to the resonance, supposed to be much closer to that of the initial state than that of any of the above non-resonant states.

In order to study the effect of non-resonant contributions to the resonant ionization process, a third set of non-resonant states $| k, n - 3 \rangle$, where $| k \rangle$ is a non-resonant atomic state with the same parity as $| r \rangle$, can be introduced.

— Initial and resonant states are embedded in a continuum of final states constituted by an ionized atom and a field populated by $n - 4$ photons, of energy $(E + (n - 4)\omega_p)$.

The Hamiltonian $\mathcal{H}$ of our system is the sum

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_f + \mathcal{H}_{af}$$

of the atomic Hamiltonian $\mathcal{H}_a$, the field Hamiltonian

$$\mathcal{H}_f = \omega_p\, a^+ a$$

and the atom field interaction Hamiltonian

$$\mathcal{H}_{af} = i\left(\frac{2\pi e^2}{L^3}\right)^{1/2} \omega_p[(\mathbf{r}.\hat{\varepsilon}_p)\, a - (\mathbf{r}.\hat{\varepsilon}_p)^+ a^+]$$

which can be taken in its common electric dipole form, where a^+ and a are the creation and annihilation operators of one photon of the mode ω_p, $\hat{\varepsilon}_p$ the polarization vector of the same mode, $\mathbf{r}$ the position operator of the electron and L^3 the volume of the *quantization box*.

Assuming that the only populated states are the fundamental and the resonant states, the ionization probability at a time t is given by [6]

$$P(t) = 1 - \rho_{gg}(t) - \rho_{rr}(t) \tag{1}$$

where $\rho_{gg}(t)$ and $\rho_{rr}(t)$ are the populations at the time t of the fundamental and the resonant states. From the expression (1) of the ionization probability, it appears clearly that our problem is that of the decay of two coupled unstable states. L. Mower [7] has shown how the use of Green's function techniques can provide a simple and direct approach to this problem. If $U(t)$ is the evolution operator of our system, expression (1) can be put in the form

$$P(t) = 1 - |\, U_{gr}(t)\,|^2 - |\, U_{gg}(t)\,|^2 \tag{2}$$

$U(t)$ is then calculated with help of the resolvant operator

$$G(z) = \frac{1}{z - \mathcal{H}} \qquad z \in \mathbb{C} \tag{3}$$

of our system, by the following integral

$$U(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_+ + C_-} G(z)\, e^{-izt/\hbar}\, dz \tag{4}$$

where the contours C_+ and C_- are shown on figure 2 and where the only non-vanishing contribution for positive times is that of the contour C_+, lying above the real axis.

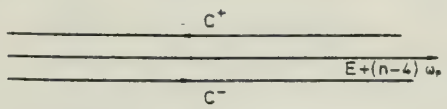


Fig. 2. — Contour for the integration of eq. (4). C^+ and C^- lie infinitely near the real axis. The contribution of C^- vanishes for positive times.

Expression (2) clearly emphasizes the fact that the calculation can be concentrated in a subspace $\mathcal{E}_p$ spanned by the initial and the resonant states. It is therefore convenient to use the projector technique; that is, if

$$P = | g, n \rangle \langle g, n | + | r, n-3 \rangle \langle r, n-3 |$$

and

$$Q = 1 - P$$

we just need to know the matrix elements of

$$\tilde{G}(z) = PG(z)\,P = \frac{P}{z - P\mathcal{H}_0\,P - PR(z)\,P} \tag{5}$$

where

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_f$$

and where the *shift operator* $R(z)$ describes the effect on our process of all the states outside $\mathcal{E}_p$.

$U_{gg}(t)$ and $U_{rg}(t)$ are calculated with help of the matrix elements $\tilde{G}_{gg}(z)$ and $\tilde{G}_{gr}(z)$ by means of equation (4). These integrals are calculated by the method of residues, and we thus need to calculate the poles of $\tilde{G}_{gg}(z)$ and $\tilde{G}_{gr}(z)$. Moreover, it follows from expression (3) that these poles have a deep physical meaning, since they are the eigenvalues of the Hamiltonian $\mathcal{H}$ of our system, and we can expect, from their evolution under the influence of the interaction, to obtain some information about the way this interaction modifies the states of our system. By inverting the matrix $[z - \mathcal{H}_0 - PR(z)\,P]$ one shows that $\tilde{G}_{gg}(z)$ and $\tilde{G}_{gr}(z)$ have the following expressions

$$\tilde{G}_{gg}(z) = \frac{z - E_r - (n-3)\,\omega_p - R_{rr}(z)}{[z - E_r - (n-3)\,\omega_p - R_{rr}(z)]\,[z - E_g - n\omega_p - R_{gg}(z)] - R_{gr}(z)\,R^*_{gr}(z^*)}$$

$$\tilde{G}_{gr}(z) = \frac{R_{gr}(z)}{[z - E_r - (n-3)\,\omega_p - R_{rr}(z)]\,[z - E_g - n\omega_p - R_{gg}(z)] - R_{gr}(z)\,R^*_{gr}(z^*)} \tag{6}$$

Assuming that the matrix elements of $R(z)$ are small and slowly varying functions of z, it can be shown that $\tilde{G}_{gg}(z)$ and $\tilde{G}_{gr}(z)$ can to a very good approximation be represented by the following expressions

$$\tilde{G}_{gg}(z) = \frac{z - E'_r + i\Gamma_r}{(z - E'_g)\,(z - E'_r + i\Gamma_r) - |R_{gr}|^2}$$

$$\tilde{G}_{gr}(z) = \frac{R_{gr}}{(z - E'_g)\,(z - E'_r + i\Gamma_r) - |R_{gr}|^2} \tag{7}$$

where

$$E'_g = E_g + n\omega_p + R_{gg}(I)$$

$$E'_r = E_r + (n-3)\,\omega_p + R_{rr}(I) \tag{8}$$

are the energies of the dressed fundamental and resonant states modified by the intensity dependant quantities (I is the laser intensity)

$$R_{gg}(I) = \sum_i \frac{|\langle i, n-1 | \mathcal{H}_{af} | g, n \rangle|^2}{E_i - E_g - \omega_p} \equiv \alpha_g\,I \tag{9}$$

$$R_{rr}(I) = \sum_j \frac{|\langle j, n-2 | \mathcal{H}_{af} | r, n-3 \rangle|^2}{E_j - E_r + \omega_p} + \mathcal{P} \int_{E_I}^{+\infty} \frac{|\langle E', n-4 | \mathcal{H}_{af} | r, n-3 \rangle|^2}{E' - E_I} \times dE' \equiv \alpha_r\,I \tag{10}$$

(E_I : ionization potential of the atom).

Corresponding to the principal part in (10), we have

$$\Gamma_r = \pi\,|\langle E', n-4 | \mathcal{H}_{af} | r, n-3 \rangle|^2\,\delta(E' - E) \tag{11}$$

which is nothing but one half of the photoionization probability of the resonant state by the laser field of intensity I and frequency ω_p.

$$R_{gr}(I) = \sum_{i,j} \frac{\langle r, n-3 | \mathcal{H}_{af} | j, n-2 \rangle \langle j, n-2 | \mathcal{H}_{af} | i, n-1 \rangle \langle i, n-1 | \mathcal{H}_{af} | g, n \rangle}{(E_j - E_g - 2\,\omega_p)\,(E_i - E_g - \omega_p)} \tag{12}$$

represents the three-photon coupling between the fundamental and the resonant states. In the expressions of the matrix elements of $R(z)$, we have restricted ourselves to a third order expansion in $\mathcal{H}_{af}$, which is, in this case, the lowest order giving rise to non-vanishing contributions to the ionization probability. Therefore, $R_{gg}(I)$ does not exhibit a part corresponding to the direct coupling with the continuum *via* the three sets $|\,i\,\rangle$, $|\,j\,\rangle$, $|\,k\,\rangle$ of non-resonant states (similar to the principal part in expression (10)), and for the same reason, no $i\Gamma_g$, representing a width of the fundamental state due to non-resonant ionization processes, appears in our expressions. The effect of these non-resonant ionization processes on the ionization probability will thus not be taken into account hereafter, but we will see later how they can be introduced.

From the expressions (7), it can be seen that $\tilde{G}_{gg}(z)$ and $\tilde{G}_{gr}(z)$ have two poles, which are simply the complex roots of the equation

$$(z - E'_g)(z - E'_r + i\Gamma_r) - |\,R_{gr}\,|^2 = 0$$

whose expressions are, if $\Delta = E'_r - E'_g$

$$Z^{\pm} = E^{\pm} + i\Gamma^{\pm} = \tfrac{1}{2}\{\,E'_g + E'_r - i\Gamma_r \pm \pm [(\Delta - i\Gamma_r)^2 + 4\,|\,R_{gr}\,|^2]^{1/2}\,\}\,. \tag{13}$$

Introducing the quantities

$$\rho = [(\Delta^2 + \Gamma_r^2 + 4\,|\,R_{gr}\,|^2)^2 - 16\,|\,R_{gr}\,|^2\,\Gamma_r^2]^{1/2} = |\,Z^+ - Z^-\,|^2\,, \tag{14}$$

$$\cos\theta = \frac{\Delta^2 - \Gamma_r^2 + 4\,|\,R_{gr}\,|^2}{\rho} \qquad \sin\theta = \frac{-\,2\,\Delta\Gamma_r}{\rho}$$

the real and imaginary parts of $Z^{\pm}$ separate, and we have

$$E^{\pm} = \frac{1}{2}\left[E'_g + E'_r \pm \sqrt{\rho}\cos\frac{\theta}{2}\right] \tag{15}$$

$$\Gamma^{\pm} = \frac{1}{2}\left[-\Gamma_r \pm \sqrt{\rho}\sin\frac{\theta}{2}\right] \tag{16}$$

which shows that the effect of the interaction on our fundamental and resonant states is the following :

(i) Their energies have been changed in two ways : first by the common laser induced a.c. stark shift, represented by $R_{gg}(I)$ and $R_{rr}(I)$ which are included in E'_g and E'_r, and second by the three-photon coupling between these two states whose influence appears in the third term of $E^{\pm}$.

(ii) These energies have now an imaginary part, and we will see in the study of the ionization probability that this imaginary part is closely related to the fact that these states are no longer stationary states, but are *decaying* in the continuum.

Furthermore, it can be shown that these poles lie in the second Rieman sheet of the lower half plane, due to the fact that complex eigenvalues of a Hermitian Hamiltonian are unphysical. Therefore, the method of residues has to be carefully applied, but it can be shown [7] that for times not too long — that is far from the saturation of the process — this point can be ignored in the calculation of the ionization probability, which is found to be :

$$P(t) = 1 - \frac{e^{-\Gamma_r t}}{2\rho}\left[(\Delta^2 + \Gamma_r^2 + \rho + 4\,|\,R_{gr}\,|^2)\,\mathrm{ch}\left(\sqrt{\rho}\sin\frac{\theta}{2}t\right) - 2\sqrt{\rho}\left(\Delta\cos\frac{\theta}{2} - \Gamma_r\sin\frac{\theta}{2}\right)\times\right.$$
$$\times\,\mathrm{sh}\left(\sqrt{\rho}\sin\frac{\theta}{2}t\right) - (\Delta^2 + \Gamma_r^2 - \rho + 4\,|\,R_{gr}\,|^2)\cos\left(\sqrt{\rho}\cos\frac{\theta}{2}t\right) + 2\sqrt{\rho}\left(\Delta\sin\frac{\theta}{2} + \Gamma_r\cos\frac{\theta}{2}\right)$$
$$\left.\times\,\sin\left(\sqrt{\rho}\cos\frac{\theta}{2}t\right)\right]. \tag{17}$$

This complicated expression, similar to that derived by different authors [5, 8] can, in the general case, only be handled with help of accurate numerical calculations. However, it must be noted that it contains terms of two kinds :

— exponential terms, with decay constants equal to the imaginary parts $\Gamma^{\pm}$ of $Z^{\pm}$,

— damped oscillating terms, which oscillate at a frequency equal to the difference $E^+ - E^-$ of the energies of our fundamental and resonant states.

There are some important physical cases where the analytical expression of the ionization probability is much simpler ; one of them is the case of the exact resonance, characterized by $\Delta = 0$ or $E'_g = E'_r$. In this case, the expression of the poles is simply

$$Z^{\pm} = \tfrac{1}{2}[E'_g + E'_r - i\Gamma_r \pm \sqrt{-\Gamma_r^2 + 4\,|\,R_{gr}\,|^2}] \tag{18}$$

and, depending on the sign of the expression under the radical, two situations occur :

— $|\,R_{gr}\,| > \Gamma_r/2$.

In this case, the resonant state is more strongly coupled to the fundamental state than to the continuum. We have

$$Z^{\pm} = E'_g \pm \left[|\,R_{gr}\,|^2 - \frac{\Gamma_r^2}{4}\right]^{1/2} - i\Gamma_r \tag{19}$$

which shows that, even at the exact resonance, $E^+ \neq E^-$; this kind of resonance is characterized by an *anticrossing point*. The ionization probability takes the following form :

$$P(t) = 1 - \frac{e^{-\Gamma_r t}}{\Omega^2}\left[4 \mid R_{gr} \mid^2 - \Gamma_r^2 \cos \Omega t - 2\,\Gamma_r\,\Omega \sin \Omega t\right] \quad (20)$$

which presents essentially damped oscillating terms, oscillating at a frequency,

$$\Omega = \left[4 \mid R_{gr} \mid^2 - \Gamma_r^2\right]^{1/2} \quad (21)$$

which is intensity dependent and is nothing but the equivalent in this case of the Rabi nutation frequency, modified by the damping term Γ_r.

— $\Gamma_r/2 > \mid R_{gr} \mid$.

In this case, the resonant state is on the contrary more strongly coupled to the continuum than to the fundamental state. We have

$$Z^{\pm} = E'_g - i\left[\frac{\Gamma_r}{2} \mp \left(\frac{\Gamma_r^2}{4} - \mid R_{gr} \mid^2\right)^{1/2}\right]. \quad (22)$$

That is, this resonance is characterized by a *crossing point*, where $E^+ = E^- = E'_g = E'_r$; the ionization probability takes the form :

$$P(t) = 1 - \frac{e^{-\Gamma_r t}}{\Gamma_r^2 - 4 \mid R_{gr} \mid^2}\left[-4 \mid R_{gr} \mid^2 + \Gamma_r^2 \operatorname{ch}\left(\sqrt{\Gamma_r^2 - 4 \mid R_{gr} \mid^2}\, t\right) - \Gamma_r \sqrt{\Gamma_r^2 - 4 \mid R_{gr} \mid^2} \operatorname{sh}\left(\sqrt{\Gamma_r^2 - 4 \mid R_{gr} \mid^2}\, t\right)\right] \quad (23)$$

which exhibits only exponentially decaying terms.

There is a third case were the expression of the ionization probability can be simplified, and which corresponds to a situation that we will meet later. When the coupling between the resonant state and the continuum is much stronger than between the resonant and the fundamental states, that is when $\Gamma_r/2 \gg \mid R_{gr} \mid$, the expressions of $Z^{\pm}$ and $P(t)$ can be expanded in power series of

$$\varepsilon = \frac{\mid R_{gr} \mid^2}{\Delta^2 + \Gamma_r^2}$$

and we have

$$E^+ = E'_g \mp \varepsilon\Delta \qquad \Gamma^+ = -\varepsilon\Gamma_r$$
$$E^- = E'_r \pm \varepsilon\Delta \qquad \Gamma^- = -\Gamma_r(1 - \varepsilon)$$

$$P(t) = 1 - \left(1 - \frac{\Delta^2 - 3\,\Gamma_r^2}{\Delta^2 + \Gamma_r^2}\varepsilon\right) e^{-2\Gamma^- t} - \varepsilon\, e^{-2\Gamma^- t} - e^{-\Gamma_r t}\left(\frac{4\,\Gamma_r^2}{\Delta^2 + \Gamma_r^2}\cos(1 + \varepsilon)\,\Delta t - \frac{2\,\Delta\Gamma_r}{\Delta^2 + \Gamma_r^2}\sin(1 + \varepsilon)\,\Delta t\right)\Bigg]. \quad (24)$$

The last three terms of this expression are damped with time constants $1/2\,\Gamma^- \simeq 1/2\,\Gamma_r$, which are much smaller than that of the first time dependent term $1/2\,\Gamma^+$. As soon as the condition $\Gamma_r\, t \gg 1$ is fulfilled, we can neglect the effect of these terms on the ionization probability and write

$$P(t) = 1 - \left(1 - \frac{\Delta^2 - 3\,\Gamma_r^2}{\Delta^2 + \Gamma_r^2}\right) e^{-2\Gamma^- t} \simeq 1 - e^{-\gamma t}$$

and if we are far enough from the saturation of the ionization process, that is if $\gamma t \ll 1$, we have

$$P(t) \simeq \gamma t$$

and our process can in this case be described by an *ionization rate*

$$\gamma = 2\,\Gamma^- = 2\,\frac{\Gamma_r \mid R_{gr} \mid^2}{\Delta^2 + \Gamma_r^2}. \quad (25)$$

It is noteworthy that this ionization rate is nothing but the one which we would calculate by a standard perturbation argument such as the Fermi golden rule, if we neglect the influence of the non-resonant processes on the resonant multiphoton ionization probability. Note that the validity of this *single rate approximation* (SRA) is submitted to the condition $\Gamma_r\, t \gg 1$, which clearly express the saturation of the resonant state → continuum transition. In this case, the ionization rate is nothing but the transition rate from the fundamental to the resonant state, that is

$$\gamma = 2\,\pi \mid R_{gr} \mid^2 \rho(E_f)$$

where $\rho(E_f)$ is the density of resonant states. Due to the strong coupling with the continuum, this density is no longer a δ function, but can be represented by a Lorentzian of half width Γ_r, centred at the position

of the shifted resonant state, that is, with suitable normalization

$$\rho(E_f) = \frac{\Gamma_r}{\pi[(E_f - E_r - \alpha_r I)^2 + \Gamma_r^2]} .$$

It follows that, taking account of the shift of the fundamental state, we find

$$\gamma = \frac{2 \mid R_{gr} \mid^2 \Gamma_r}{[(E_g - E_r + (\alpha_g - \alpha_r) I + 3 E_p]^2 + \Gamma_r^2}$$

which is nothing but the expression (25) of the ionization rate. Under the above conditions, there is a noticeable convergence between the resolvant formalism, and the standard perturbation theory. This convergence has already be noted by Beers and Armstrong in a slightly different case [8].

With help of this ionization rate, analytic calculations are easy. The dependence of the ionization probability upon the laser frequency displays a Lorentzian profile, of width $2\Gamma_r$ (FWHM), and centred at a frequency equal to one third of the energy of the resonant transition, modified by the laser intensity induced energy shifts of the atomic states. As an other example, we show on figure 3 the dependence of the effective order of non linearity :

$$K = \frac{\partial \text{ Log } N_i}{\partial \text{ Log } I}$$

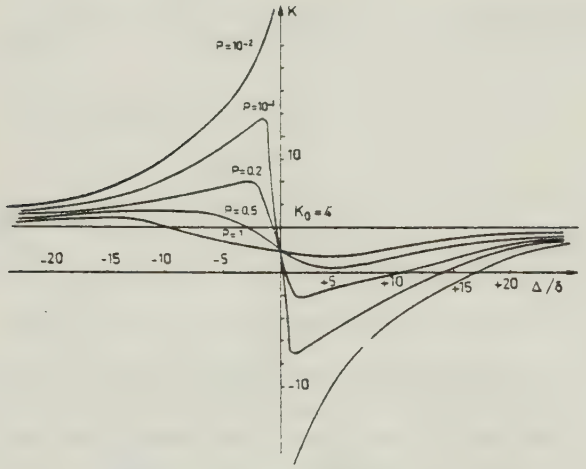


Fig. 3. — Evolution of the effective order of non linearity of the resonant ionization process around the resonance, as a function of Δ/δ where $\Delta = E'_g - E'_r$ (dynamic detuning) and $\delta = \alpha I$ is the resonance shift. The parameter $p = \Gamma_r/\delta$ is a pure atomic parameter in the case of our SRA.

where N_i is the number of ions created during the interaction — upon the parameter (Δ/δ) ; where

$$\delta = \alpha p = (\alpha_r - \alpha_g) I$$

is the shift of the resonant transition energy for a laser intensity I. Such profiles depend only — in the frame of our SRA — on a parameter

$$p = \frac{\Gamma_r}{\delta}$$

which, since both Γ_r and δ are linear in the laser intensity, is a pure atomic parameter. Far from resonance, K is simply equal to K_0 the net number of photons absorbed in the ionization process. At the resonance (around $\Delta = 0$) the K variations exhibit a classical dispersion profile. The effect of an increasing of the ionization width — that is of the parameter p — is to damp this dispersion profile.

In the case where such a single rate approximation is not valid, all these calculations have to be carried out numerically. Qualitatively, the predictions are the same as those made with the SRA, but there are some noticeable quantitative differences ; physical quantities — such as the width of the resonance peak exhibited by the ionization probability, for instance — are no longer simply related to atomic quantities — such as the photoionization probability of the resonant state. Such calculations have been carried out by Gontier and Trahin in the case of the four-photon ionization of caesium, with a three-photon resonance on the 6S → 6F transition [5], and their results will be compared to our experimental results. One of the strong differences between the predictions of SRA and that of a more general theory concerns the evolution of the maximum ionization probability — at the resonance — as a function of the laser intensity. It can be easily seen from expression (25) of the ionization rate that, at the resonance, the ionization probability is proportional to the square of the laser intensity (in the case of SRA) that is, represented in log-log coordinates by a straight line with slope 2. Gontier and Trahin study in [9] the behaviour of this slope

$$P_M = \frac{\partial \text{ Log } P(t)_{max}}{\partial \text{ Log } I}$$

predicted by the theory in the general case where SRA is not valid, as a function of the laser pulse duration, for a set of different laser intensities. The corresponding curves, published in [9], are reproduced on figure 4 and need some physical comment. If we follow a curve corresponding to a given laser intensity (10^8 W/cm^2 for instance) for increasing pulse durations we successively find :

— A first plateau, at a value of $P_M = 4$, that is the net number of photons absorbed in the ionization process. This coincidence is not accidental and is most probably related to the fact that none of the transitions participating to the ionization process — that is the fundamental → resonant and the resonant → continuum transitions — is saturated, and thus they can be handled with help of transition rates.

— For pulse durations around 100 ps, the product $\Gamma_r t$ — which is nothing but the parameter θ introduced

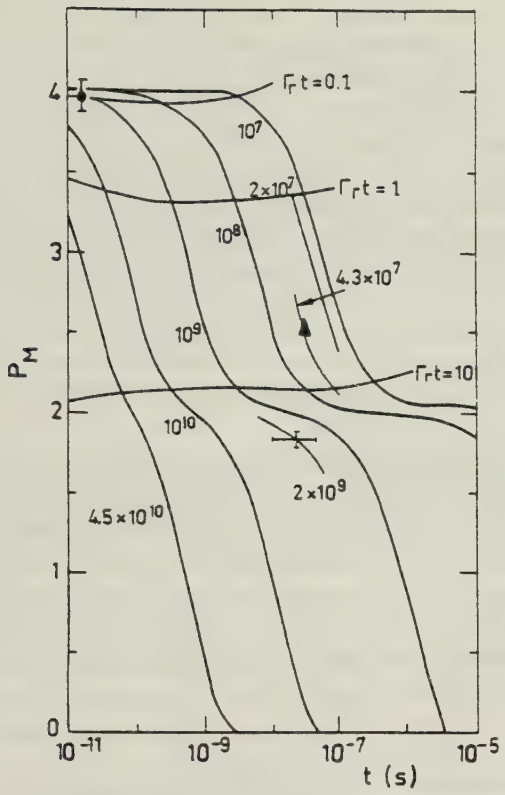


Fig. 4. — Evolution of $P_M = \partial \text{ Log } P(t)_{max}/\partial \text{ Log } I$, as a function of the pulse duration t, for different laser intensities — in W/cm² — reproduced from [9]. Experimental points : circle [18] ; cross [17] ; triangle : the present work.

by M. Crance and S. Feneuille [10] — takes values around 0.1, P_M begins to decrease. This corresponds to the appearance of saturation of the resonant state → continuum transition, which is complete when $\Gamma_r t > 10$. To remove all possible ambiguities, this first saturation will hereafter be referred to as *presaturation*.

— For pulse durations between 170 ns and 2 μs, we find a new plateau at a value of two, corresponding to the prediction of SRA, which is coherent with the fact that for the given laser intensity, both conditions necessary for the validity of SRA are fulfilled in this range of pulse durations.

— For pulse durations higher than 2 μs, the condition $\gamma t \ll 1$ is no longer fulfilled, and the decrease of P_M down to 0 characterizes the saturation of the ionization process, hereafter simply referred to as *the saturation*.

It must be noted that these effects, which were first introduced as time effects [10] are strongly dependent on the laser intensity. This is emphasized by the fact that there is an intensity (2×10^8 W/cm² in the case of Fig. 4) above which no plateau at the value of 2 is observed. This is due to the fact that Γ_r and γ depend to a different order (respectively 1 and 2) on the laser intensity, and an increase of the laser intensity obviously leads to decrease the range of simultaneous validity of the two conditions $\Gamma_r t \gg 1$ and $\gamma t \ll 1$ characterizing the *presaturated* regime, where SRA is valid. For intensities higher than 2×10^8 W/cm², these two conditions cannot simultaneously be fulfilled ; in other words, the saturation follows immediately the presaturation.

Before ending this theoretical survey, we will recall how the contribution of non-resonant processes to the RMPI can be taken into account : In [5], Gontier and Trahin have used a theory similar to the one described above, but where are resummed all the terms of the perturbation series leading to ionization with a net absorption of four-photons, up to an arbitrary high order. In so doing, they introduce a quantity Γ_g, similar to Γ_r, which appears like a width of the fundamental state due to a direct coupling — through non-resonant states — with the continuum.

An alternative to this method has been proposed by Armstrong, Beers and Feneuille [11], involving the representation of all the couplings between the fundamental, resonant and final states by effective Hamiltonians. Non-resonant states are removed in this way from the calculation just as we have done by using the projector technique. The results of such formalisms — hereafter referred to as ABF formalisms — are identical to those of [5], provided that the effective Hamiltonians are calculated to the convenient order of perturbation, and that all the relevant effective Hamiltonians are introduced — including *shift Hamiltonians* connecting the fundamental and resonant states to themselves, for instance. These formalisms have been developed within the framework of the resolvant formalism [8] or applied to ionization rate calculations [11] and the connections between these two theories are the same as those described above, that is that rate approximations are valid in the presaturated regime only [8]. Moreover these formalisms have been used in semi-classical calculations [10], where laser intensities are allowed to depend on time, and we will see later the importance of such calculations. An important physical idea contained in these formalisms is the following : the ionization probability amplitude is the sum of two terms, corresponding respectively to the resonant and non-resonant processes. The phase of the resonant term changes when resonance is crossed, which is not the case of the non-resonant term. Therefore these two contributions exhibit constructive interferences on one side of the resonance and destructive interferences on the other side. The result is an asymmetry of the resonance profile characteristic of the well known *Fano profile*. The importance of the influence of non-resonant processes on the resonance profile is characterized by the *Fano parameter* q [8, 10, 11], equal to the ratio of the resonant to the non-resonant contributions to the resonant ionization probability amplitude. High values of q lead to weak effects of the non-resonant terms. ABF formalisms have been applied to the case of four-photon ionization of caesium, with a three-photon resonance on the 6S → 6F transition, by

M. Crance [12], and her results will be compared to our experimental results.

We conclude this theoretical survey by recalling the main predictions of the RMPI theory : we expect the ionization probability to present a peak when the laser wavelength is matched to the resonant wavelength ; the position, width and amplitude of this peak are expected to depend on the laser intensity I. We expect important variations of the effective order of non-linearity of the ionization process when the laser wavelength crosses the resonant wavelength.

2. **Experimental results.** — In the experimental part of this paper we will present two experiments of RMPI of caesium atoms by a Nd^{3+}-Glass laser : four-photon ionization of caesium in its ground state, with a three-photon resonance on the $6S \rightarrow 6F$ transition and three-photon ionization of caesium in its $6^2P_{3/2}$ state, with a two-photon resonance on the $6P_{3/2} \rightarrow 12F$ transition.

2.1 EXPERIMENTAL APPARATUS. — Our experimental set-up is schematized on the figure 5. Basically, it is composed of a single transverse and longitudinal mode tunable Q-switched Nd^{3+}-Glass laser, a caesium target, and different devices necessary to control and measure the different characteristics of the laser field, and the number of ions created during the interaction. The different parts of this set-up have been described in full details elsewhere [1, 13, 14, 15], and we will limit ourselves to a brief review of the characteristics of the different devices.

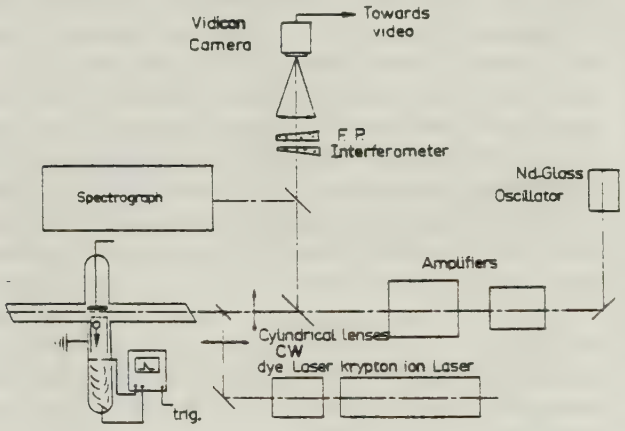


Fig. 5. — Experimental set-up.

The laser is operated in single longitudinal and transverse mode conditions [13]. It delivers a 37 ns pulse and can be tuned from 10 510 Å to 10 610 Å, with a bandwidth of 15 MHz. Peak power up to 80 MW can be obtained. Its wavelength can be measured and controlled with an accuracy better than 2×10^{-2} Å^{-1} for absolute wavelength measurements (2×10^{-3} Å for relative wavelength measurements) [14]. The laser beam is focused in a pyrex cell, where the caesium vapour is placed in saturated vapour conditions, with an atomic density of 6×10^{10} atoms/cm^3. Depending on the experiment, the caesium atoms are either in their ground state or pumped in their $6^2P_{3/2}$ state by the C.W. field of a H.I.T.C. dye laser operated at the wavelength of 8 521 Å [15]. The ions created during the interaction are accelerated by a D.C. electric field, separated by a time of flight spectrometer and collected on the cathode of an electron multiplier (RTC 50 P 3 R) whose output current is measured on an oscilloscope. In order to avoid large D.C. Stark shifts due to the collection field, the collection voltage is applied about 100 ns after the ion creation, by using a pulsed accelerating voltage triggered by our Nd laser pulse.

2.2 FOUR-PHOTON — THREE-PHOTON RESONANT — IONIZATION OF CAESIUM. — The principle of this experiment is schematized on figure 6 : the caesium atom excited by the intense field of a Nd^{3+}-Glass laser undergoes a four-photon ionization process, which exhibits a three-photon resonance on the $6S \rightarrow 6F$ transition for laser wavelengths around 10 589.6 Å.

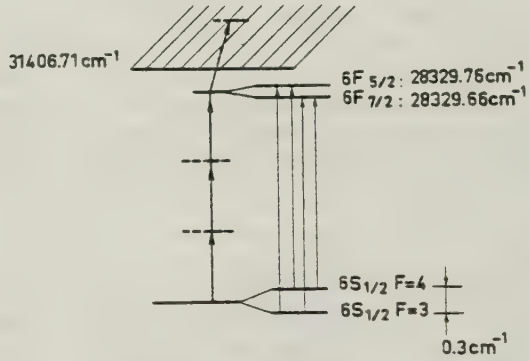


Fig. 6. — The four-photon ionization scheme of the caesium atom, with three-photon resonance on the $6S \rightarrow 6F$ transition.

As can be seen on figure 6, this resonant transition is in fact composed of four lines, due to a 0.3 cm^{-1} hyperfine structure of the 6S ground state and to a 0.1 cm^{-1} fine structure of the 6F resonant level. The following quantities characterizing the behaviour of this resonance have been calculated, except when noted, by Gontier and Trahin [16].

For a laser intensity of 2×10^7 W/cm^2, we have

$$\Gamma_r = 1.15 \times 10^7 \text{ s}^{-1} = 1.74 \times 10^{-9} \text{ a.u.}$$

$$| R_{gr} | = 2.42 \times 10^4 \text{ s}^{-1} = 3.7 \times 10^{-12} \text{ a.u.}$$

where s^{-1} are optical frequency units, it follows that $\Gamma_r^2 / | R_{gr} |^2 = 2.3 \times 10^{+5}$, which shows that this resonance is of the crossing type, and moreover that the first condition of validity of SRA is fulfilled, therefore we calculate for $t = 40$ ns (our pulse duration)

$$\Gamma_r t = 2.5$$

$$\gamma t = 2.9 \times 10^{-5} .$$

We have seen (Fig. 4 and comments) that SRA is valid in presaturated regime only, for values of $\Gamma_r t > 10$. It follows that for an intensity of 2×10^7 W/cm^2, we are not in a case where we can apply such an approximation. The width of the resonance peak corresponding to one single component of the resonant transition must therefore be calculated with help of the general form of the ionization probability and is, for the $6^2S_{1/2}$ $(F = 3) \rightarrow 6^2F_{5/2}$ component

$$\Gamma_{1/2} = 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \qquad \text{(FWHM)}.$$

On the other hand, the parameter α characterizing the shift of the resonant peak has been calculated by different authors [5, 12], and they found, in good agreement

$$\alpha = 2 \text{ cm}^{-1}/\text{GW.cm}^{-2}.$$

The Fano parameter characterizing the effect of the non-resonant processes on the resonance profile has been calculated by M. Crance [12] and is found to be $q = 5 \times 10^7$ for a laser intensity of 10^9 W/cm^2. This intensity is the maximum intensity with which RPMI experiments have been carried on with nanosecond pulses [17]. Therefore, q being a decreasing function of the laser intensity, we do not expect important effects due to these non-resonant processes in our experiments.

In the experiment we first report here, the resonance is studied by keeping the laser intensity constant, and scanning its wavelength across the resonance wavelength. The result of such an experiment is shown on figure 7 where we have plotted the number of ions created during the interaction as a function of the laser wavelength for three different values of the laser intensity. The curves obtained in this way present four resonance peaks which are, as expected, enhanced, shifted and broadened by the increase of the laser intensity, this broadening being emphasized by the fact that the internal structure of the resonant transition is resolved for the lower laser intensity only.

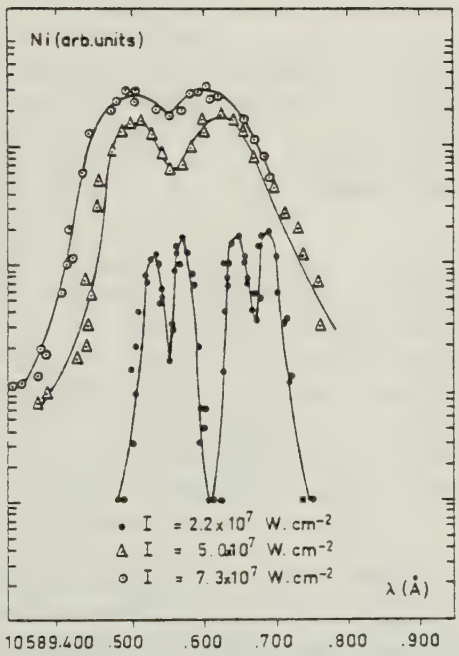


Fig. 7. — Number of ions created during the interaction as a function of the laser wavelength, for three values of the laser intensity.

We have represented on figure 8 the evolution of the maximum number of ions collected after the interaction as a function of the laser intensity. In log-log coordinates, the three points corresponding to the three curves of figure 7 fall on a straight line of slope (2.5 ± 0.2), that is undoubtedly greater than 2.

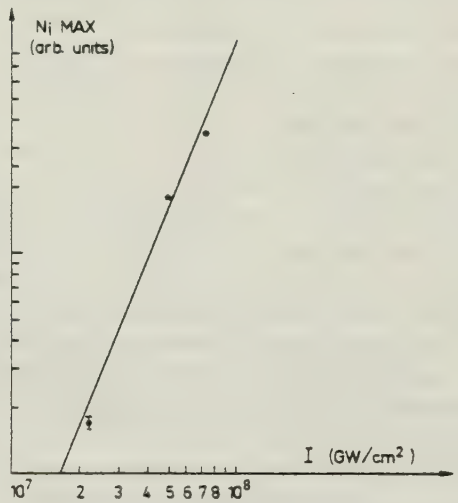


Fig. 8. — Maximum number of ions created at the resonance, as a function of the corresponding laser intensity. The three points correspond to the three curves of figure 7. The slope of this line is the quantity P_M.

This underlines the fact that, as expected, we are not in the conditions where SRA is valid. The point corresponding to this experiment has been reported on the curves of figure 4, and falls, for our pulse duration, on a curve corresponding to an intensity of 4.3×10^7 W/cm^2, in good agreement with the intensities used in this experiment. Together with our experimental point, we have represented on figure 4 two points corresponding to experiments by Lompre *et al.* [18], for $t = 15$ ps and $I = 10^9$ W/cm^2 (circle on Fig. 4) and by Grinchuk *et al.* [17], for $I = 2 \times 10^9$ W/cm^2 and a pulse duration which is uncertain but definitely falls in the range of some tens of nanoseconds (cross on Fig. 4). These are three experimental points, obtained in different physical conditions, which are in very good agreement with theoretical expectations.

The shift of the centre energy of our resonance peak has been plotted on figure 9 *versus* the corresponding laser intensity (circles on Fig. 9). If the intensities used in this experiment are too weak, taking account of our wavelength measurement uncertainties, to allow an accurate experimental determination of the

coefficient, these results appear to be in good agreement both with resonance shifts measured in [1] (triangles on Fig. 9) and with those measured by Lompre *et al.* [18] (crosses on Fig. 9). All these experimental results are in good agreement with theoretical results of [5] and [12], as is the experimental result of Grinchuk *et al.* [17] obtained with intensities too high to be given on figure 9.

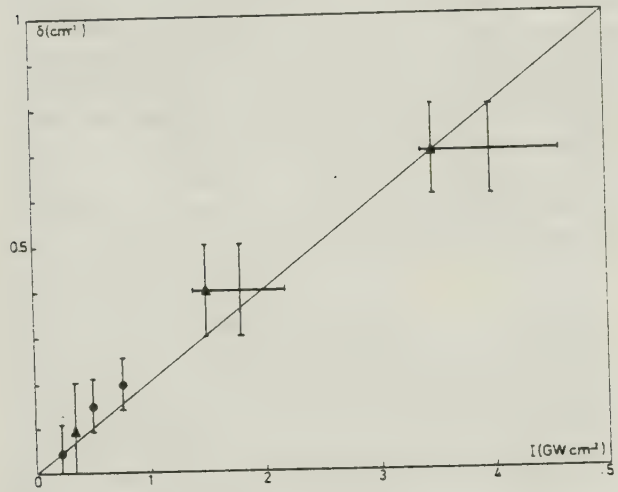


Fig. 9. — Shift of the resonance transition energy as a function of the laser intensity : the circles are obtained by measuring the centre energy of the peaks of figure 7 ; the triangles are reproduced from [1] (see also 2.4), the crosses are from [18]. Full-line : theoretical results [5, 12].

We have seen above that, if for low laser intensities the whole internal structure was resolved, when this intensity is increased, we no longer observe the fine structure of the 6F level. This shows that there is an intensity dependent broadening of the resonance peaks, which was expected from the theory. The question arises if this broadening is the one which has been calculated by the theory. The experimental width of the peak corresponding to the

$$6^2S_{1/2}\,(F = 3) \rightarrow 6^2F_{5/2}$$

transition (the leftmost one on Fig. 7) is

$$(2 \pm 0.6)\,10^{-2}\ \text{cm}^{-1}\,,$$

which has to be compared with the theoretical value of $4.4 \times 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$ for $I = 2.2 \times 10^7\ \text{W/cm}^2$. There must be some experimental broadening which explains this difference. It cannot be the Doppler width of the transition which is only of $10^{-2}\ \text{cm}^{-1}$ and above all, does not depend on the laser intensity. It will appear that there is an intensity dependent broadening arising from the fact that the intensity with which the ions are created during the interaction is not homogeneous either in time or in space. But this point is important enough to be discussed separately.

2.3 EFFECT OF SPACE AND TIME INHOMOGENEITIES OF THE LASER INTENSITY. — It must be noted that the theory developed in part 1 applies only to the case of laser intensities constant in time, and the calculations have been made assuming an intensity constant in the whole volume where the ions are created. These conditions are far enough from our experimental conditions : the laser pulse has roughly a Gaussian shape, and the intensity in the focal region of our lens varies continuously from 0 to the maximum intensity I which has been quoted as our laser intensity. It follows that the ions are created under different laser intensities, and thus under different resonant wavelengths. Experimentally, this must appear like a broadening.

Semi-classical theories which can easily handle time dependent intensities have been developed [6, 10] but no application of these theories to our experiment has been made until now.

Therefore we will consider these questions from an experimental point of view.

We will consider only the time effect, since one can reasonably consider that space and time inhomogeneities play the same role and simply cumulate their effects.

In the following discussion, we introduce the parameter

$$\Delta_0 = E_{6F} - E_{6S} - 3\,E_p$$

known as the *static detuning* [1], that is the difference between the resonant transition energy for vanishing laser intensities and the energy of three-photons. Figure 10*a* shows the variations of the resonance

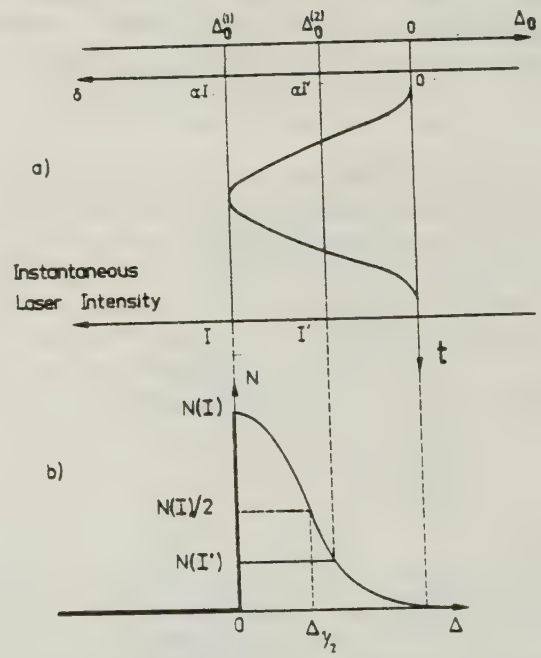


Fig. 10. — Effect of the time inhomogeneities of the intensity under which the ions are created at the resonance. 10*a* : Variations of the resonant transition energy with time, corresponding to the smooth variations of our laser intensity. 10*b* : Experimental broadening of the resonance resulting from these effects. A point on figure 10*b* is directly connected to the intensity necessary to tune the resonance which can be read on figure 10*a*.

energy with time, during the interaction. The shift of the resonance energy has been assumed to follow adiabatically the laser intensity. It follows from the experimental conditions that this shift occurs towards negative values of Δ_0 corresponding to wavelengths smaller than the resonant wavelength. For the maximum laser intensity, this shift culminates at a value of $\delta = + \alpha I$. Since this value is about two order of magnitude greater than the resonance width, as can be deduced from the values of α and $\Gamma_{1/2}$ quoted in 2.2, we will consider that ions are created only when the resonance wavelength matches exactly the laser wavelength.

In the following discussion, the maximum laser intensity I is kept constant. According to the above assumption, ions are created only if there is an instant t during the laser pulse for which the quantity $\Delta_0 + \alpha I(t)$ is equal to zero.

We now study what happens when the laser wavelength is scanned across the resonance, starting from negative values of Δ_0. As long as $\Delta_0 < - \delta = - \alpha I$, the laser induced resonance shifts are unable to tune the resonance, and therefore no ions are created during the interaction. Figure 10*b* represents the number of ions created during the interaction as a function of the *dynamic detuning*

$$\Delta = \Delta_0 + \alpha I .$$

We begin to create ions when $\Delta_0^{(1)} = - \delta = - \alpha I$. These ions are created for $\Delta = 0$, that is at the top laser intensity I and the corresponding point is plotted on figure 10*b* for $\Delta = 0$. A further increase of Δ_0 produces ions at a time when the instantaneous laser intensity is not a maximum but takes the value I' such as

$$\Delta_0^{(2)} = - \alpha I' \qquad I' < I$$

and the ions are created in smaller numbers than for $\Delta_0 = \Delta_0^{(1)} = - \alpha I$. Thus the point on figure 10*b*, corresponding to

$$\Delta = \Delta_0^{(2)} + \alpha I = - \alpha (I' - I)$$

exhibits this decrease of the number of ions created during the interaction. A further increase of Δ_0 leads to a decrease in the number of created ions down to the value of zero obtained for $\Delta_0 > 0$. The width of the curve of figure 10*b* represents the experimental broadening introduced by time inhomogeneities of the laser intensity. It is therefore necessary to calculate this width, which is simply equal to the value $\Delta_{1/2}$ corresponding to the intensity I' such that

$$N(I') = \tfrac{1}{2} N(I) .$$

If we assume that the resonant ionization probability follows, in the intensity range around I, a P_M power law, we have

$$\frac{I'}{I} = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/P_M}$$

and

$$\Delta_{1/2} = - \alpha (I' - I) = - \alpha I \left(\frac{1}{P_M \sqrt{2}} - 1 \right) .$$

In our experimental case using $P_M \simeq 2.5$ and $I \simeq 2.2 \times 10^7$ W/cm^2, leads to a value of

$$\Delta_{1/2} \simeq 3.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} ,$$

that is around ten times the theoretical width of the resonance. This width cumulates with one of the same order due to spatial inhomogeneities. Together with the Dopler width they explain the difference between our experimental resonance width and the theoretical one, for an intensity of 2.2×10^7 W/cm^2. Moreover, from the expression of $\Delta_{1/2}$ it can be seen that the width induced by the space and time inhomogeneities of the laser intensity are intensity dependent through αI, which is nothing but our resonance shift. This explains the broadening of the resonance peaks observed on the two upper curves of figure 7.

Another important feature of the curve of figure 10*b* is its complete asymmetry : the broadening occurs toward positive Δ only, that is toward long wavelengths. On the other hand the maximum of this curve takes place at $\Delta = 0$ and thus we can hope that these effects only weakly affect the position of the maximum and thus our resonance shift measurements.

As a last comment on these effects, we refer the reader to a result recently given in [19], which shows the results of a calculation of these effects in a situation which, though probably rather different from ours, leads to results similar to those described above.

2.4 Comments of some results of [1]. — For sake of completeness, we recall in this paragraph some results already given in [1], in order to show how they relate to the physical picture of RMPI given here.

In this previous paper, resonance profiles were presented in a different way to that normally used. Owing to the large value of q, the number of ions obtained when the ionization probability is investigated in a large wavelength range around the resonance for a given laser intensity below 10^9 W/cm^2 will spread over more than seven orders of magnitude, which has to be compared to our experimental dynamics of ions measurements which is around three orders of magnitude. Therefore we chose to represent the resonance by studying the laser intensity necessary to create a given number of ions, as a function of the static detuning Δ_0. The *curves of constant ion yield* obtained in this way are shown on figure 11, for four values of the parameter N. These curves present a deep resonance *pit* which corresponds to the usual resonance peak. One notes on figure 11 that the

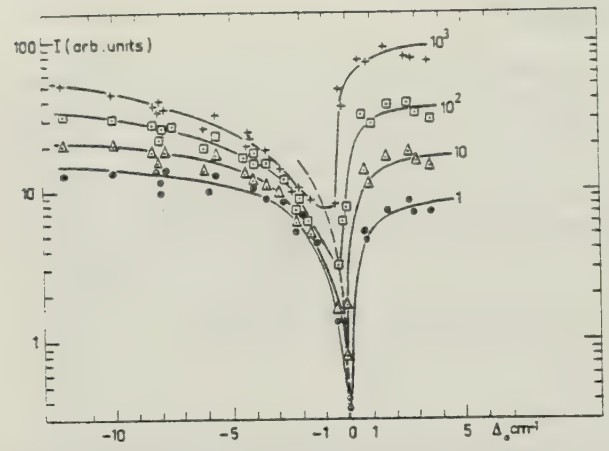


Fig. 11. — Curves of constant ion yield, reproduced from [1], for different values of the parameter N_i (number of ions) (a) : $N_i = 1$, (b) : $N_i = 10$, (c) : $N_i = 10^2$, (d) : $N_i = 10^3$ (relative values).

position of this pit is shifted toward the negative Δ_0 (short wavelength) when the number of ions, and thus the minimum intensity on the corresponding curve, is increased. Plotting the position of the pit as a function of the corresponding minimum laser intensity enabled us to measure the resonance shift induced by the laser intensity — the three triangles on figure 9 correspond to the three upper curves of figure 11.

An other characteristic feature of these lines of constant ion yield is that they display a noticeable asymmetry. In analysing this point, one must note that these curves are not drawn for a constant intensity, and thus for a constant resonant photon energy. The effects of the resonance shifts on the intensity necessary to create a given number of ions are different depending whether one approaches the resonance from short or long wavelengths. These resonance shifts vary from one to several wavenumbers over the intensity range spanned by one of the curves of figure 11, which is large enough, taking account of the width of these curves, to explain this asymmetry. Moreover, the curves of constant ion yield appear to be roughly symmetrical around the dashed line which represent the position of the resonant transition for the corresponding intensity. Therefore we can consider as well established the fact that the asymmetry of these curves of constant ion yield is due to the resonance shift rather than to some effect of the non-resonant processes. This was also expected from the high value of the Fano parameter q in this experiment, as was calculated in [12]. In the same publication, theoretical curves of constant ion yield are given and are reproduced on figure 12. The general shape of curves of figures 11 and 12 are remarkably similar, except that the experimental curves are somewhat broader than the theoretical curves. This must be due to both the unresolved internal structure of the resonant transition, and to the space and time inhomogeneities of the laser intensity discussed in 2.3 which have not been taken into account in [12].

Another important result obtained in [1] concerns

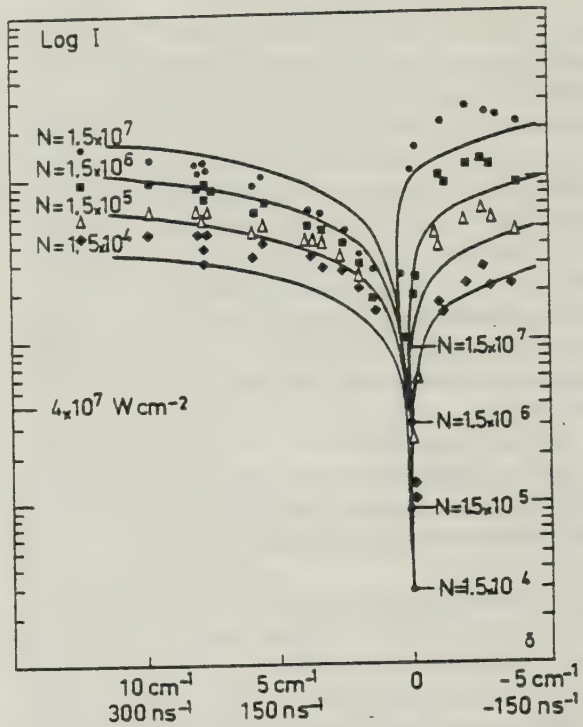


Fig. 12. — Curves of constant ion yield. Theoretical calculation of [12], experimental points are from figure 11.

the behaviour of the effective order of non linearity of the ionization process at the resonance. It is experimentally represented by the slope of the curve representing, in log-log coordinates, the evolution of the number of ions created during the interaction as a function of the laser intensity, for a fixed laser wavelength, that is :

$$K = \left(\frac{\partial \text{ Log } N}{\partial \text{ Log } I}\right)_\lambda .$$

Its evolution as a function of the static detuning Δ_0 is represented on figure 13. As in the case of figure 11, this curve has been drawn for constant N — not constant I. Off resonance, the effective order of non linearity is equal to $K_0 = 4$, the net number of photons absorbed in the ionization process. When the reso-

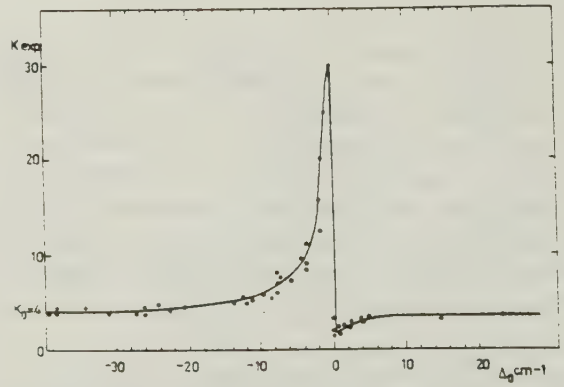


Fig. 13. — Experimental effective order of non linearity of the ionization process $K = (\partial \text{ Log } N/\partial \text{ Log } I)_\lambda$ (which must not be confused with P_M) as a function of Δ_0.

nance is approached by negative values of Δ_0, K increases to a value of 30 and decreases rapidly to two at the resonance, and then returns slowly the value of $K_0 = 4$. The reasons for this behaviour have been discussed in detail in [1]. Briefly, we recall that it is due to the resonance shift which tends, when the laser intensity is increased, to the resonance being tuned for negative values of Δ_0 and to being detuned for positive values of Δ_0. This results in an increase of the ionization probability faster than the K_0 power law for $\Delta_0 < 0$ and slower for $\Delta_0 > 0$, and therefore, respectively to slopes higher or lower than K_0.

When compared to theoretical curves, the curve of figure 13 exhibits two major differences : first it appears to be broader, and second, it exhibits a strong asymmetry around K_0, in contrast to theoretical curves which are symmetric around K_0 and exhibit strongly negative parts (see [12] for instance, or Fig. 3). The first difference comes most probably from the fact that the curve of figure 13 has not been drawn at constant intensity, but rather as our curves of constant ion yield, for a given value of the parameter N. It follows that the greater $|\Delta_0|$, the greater is the intensity corresponding to our experimental point. It is then easy to see that, for a given amplitude this will lead to a broadening of the curve $K = f(\Delta_0)$.

The asymmetry of the experimental curve around the value of K_0 is well explained by the effects we have discussed in 3.3. We know from figure 3 and its comments, and from any other theoretical approach of this problem as well, that an increase of the intensity dependent resonance width — that is of the parameters p of figure 3 — results in a damping of the curve $K = f(\Delta_0)$. We have seen in 3.3 that the space and time inhomogeneities of the intensity under which the ions are created result in an intensity dependent broadening of the resonance, which occurs towards long wavelengths only. It is therefore a logical conclusion that these effects will result in an asymmetric damping of the $K = f(\Delta_0)$ curve, occurring for positive values of Δ_0 only, and thus to an asymmetry of this curve around the value of K_0. This point stresses the need for theoretical calculations of the effects of the pulse shape and of the spatial intensity inhomogeneities on the resonance curves and on the effective order of non linearity.

Figure 14 shows the result of a calculation of Gontier and Trahin [5] on the evolution at the resonance of the effective order of non linearity. The theoretical curve (full line) matches perfectly the experimental points (crosses).

This result has been obtained by studying the evolution of K for a given number of ions, and therefore the theoretical calculations reproduce the width of our experimental curve in the increasing part. For small positive Δ_0, Gontier and Trahin have implicitly taken into account the space and time intensity inhomogeneities by considering that, due to these inhomogeneities, negative values of K were experimentally impossible to observe.

2.5 THREE-PHOTON — TWO-PHOTON RESONANT — IONIZATION OF CAESIUM IN ITS $6^2P_{3/2}$ STATE. — As previously reported [15], three-photon ionization of caesium is possible with a Nd laser provided that the atom has previously been excited in its $6^2P_{3/2}$ state. In [15], two-photon resonance have been observed, in this ionization process, on $16^2P_{1/2,3/2}$ states. In the following experiment, we study a two photon resonance occurring in the same process on $12^2F_{5/2,7/2}$ states, for wavelengths around 10 577.21 Å (Moore tables). The atom is previously excited in the $6^2P_{3/2}$ state, as has been reported in 2.1 by saturating the $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ transition with the help of the field of a C.W. dye laser operated at 8 521 Å. The principle of this experiment is shown on figure 15. The ionization probability is investigated by keeping the Nd laser intensity constant and scanning its wavelength across the resonance. The results of such an experiment are shown on figure 16. The resonance peak exhibits a doublet structure due to the fine structure of the 12F level, which is measured to be $(0.016 \pm 0.008)\ cm^{-1}$. This result gives a good idea of the state of the art concerning our precision in laser wavelength control and measurement.

The width of the resonance peaks is simply the Doppler width of the transition ($\simeq 10^{-2}\ cm^{-1}$), the experimental broadening induced by the space and time intensity inhomogeneities being negligible. As a matter of fact, these effects occur only when large

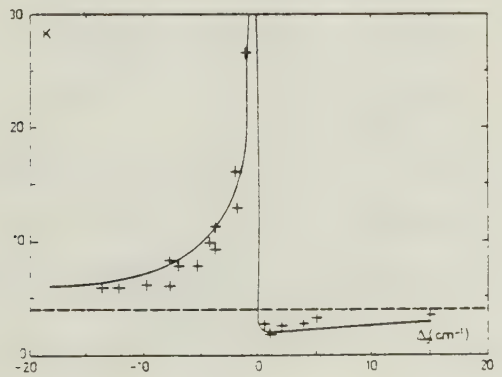


Fig. 14. — Effective order of non linearity as a function of Δ_0, theoretical [5].

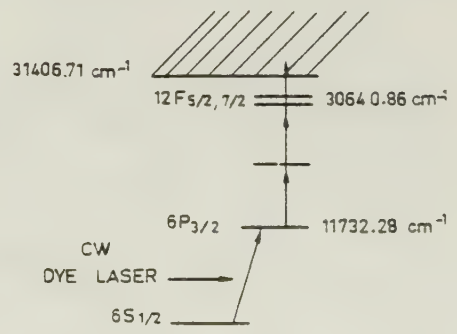


Fig. 15. — The three-photon ionization scheme of caesium in its $6^2P_{3/2}$ state, with two-photon resonance on the 12F level.

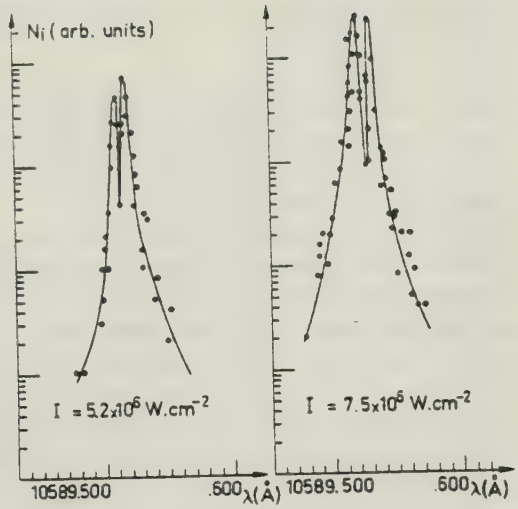


Fig. 16. — Two photon resonance on the 12F level. The two peaks are due to the fine structure of the 12F level measured to be (0.016 ± 0.008) cm^{-1}.

resonance shifts are observed, which is not the case here, as can be deduced from the fact that the resonance wavelengths are in good agreement with those quoted in the Moore tables, and from the fact that no noticeable change in the resonance wavelengths is observed when the laser intensity is increased. This comes from both the weak intensities used here, and from the fact that in the case of three-photon resonances reported above, an important contribution to the resonance shift was due to the $6^2S_{1/2}$ energy shift [5].

Otherwise, the value of P_M measured from the two curves of figure 16 appears to be 3 within the experimental uncertainties. It must be noted that, as far as the oscillator strengths involving the 12F states are reliable, this resonance is of the anticrossing type, but 3 remains in this case the maximum value of P_M for a three-photon process.

3. **Conclusion.** — A decisive improvement has been made in RMPI experiment through the use of high power single transverse and longitudinal mode lasers, giving experimental results which can be compared with theoretical predictions [1, 17]. A considerable increase of our accuracy in the wavelength measurements and in the tuning of the laser frequency, between [1] and our latest experiments on both three-photon and two-photon resonances, has enabled us, by separating the four components of the $6S \rightarrow 6F$ transition, to point out the role of resonance widths. We have obtained a series of reliable experimental results which are in good agreement with the predictions of recent theories of RMPI, and this allows us to consider that the physical image that these theories give of these processes is satisfactory. We have outlined the important effect of the pulse shape and of our focusing conditions on some of our results. Further improvements of both theory and experiment on this point should lead to a realistic comparison between theory and experiment concerning one of the last unresolved problems namely a reliable experimental determination of the multiphoton ionization cross-section.

Acknowledgments. — The authors wish to thank Drs. Manus and Mainfray for their interest in this work and numerous valuable comments. They express their gratitude to Drs. Gontier, Trahin, Crance and Feneuille, for useful discussions concerning the theory of RMPI and to R. Laprade, D. Fondant and J. Delcher for their technical assistance.

References

[1] Morellec, J., Normand, D. and Petite, G., *Phys. Rev.* **14** (1976) 300.

[2] Lecompte, C., Mainfray, G., Manus, C. and Sanchez, F., *Phys. Rev. A* **11** (1975) 1009.

[3] Goldberger, M. L. and Watson, K. H., *Collision Theory* (John Wiley and Sons Inc., New York) 1964.

[4] Cohen-Tannoudji, C., *Gargese Lectures in Physics*. M. Levy editor (Gordon and Breach, New York) 1967, Vol. 2, p. 347-393 ;
Cohen-Tannoudji, C. and Haroche, S., *J. Physique* **30** (1969) 125 ; **30** (1969) 153.

[5] Gontier, Y. and Trahin, M., To be published in *Phys. Rev. A*.

[6] Georges, A. T. and Lambropoulos, P., *Phys. Rev. A* **15** (1977) 727.

[7] Mower, L., *Phys. Rev.* **142** (1966) 799.

[8] Beers, B. L. and Armstrong, L. Jr., *Phys. Rev.* A **12** (1975) 2447.

[9] Gontier, Y. and Trahin, M., To be published in *J. Phys. B* (London).

[10] Crance, M. and Feneuille, S., *Phys. Rev. A* **16** (1977) 1587.

[11] Armstrong, L. Jr., Beers, B. L. and Feneuille, S., *Phys. Rev.* A **12** (1975) 1903.
Feneuille, S. and Armstrong, L. Jr., *J. Physique Lett.* **36** (1975) L-235.

[12] Crance, M., *J. Phys. B* (London) **11** (1978) 1931.

[13] Petite, G., *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 3462.

[14] Morellec, J., Normand, D. and Petite, G., to be published in *Appl. Opt. Lett.* Jan. 15 (1979).

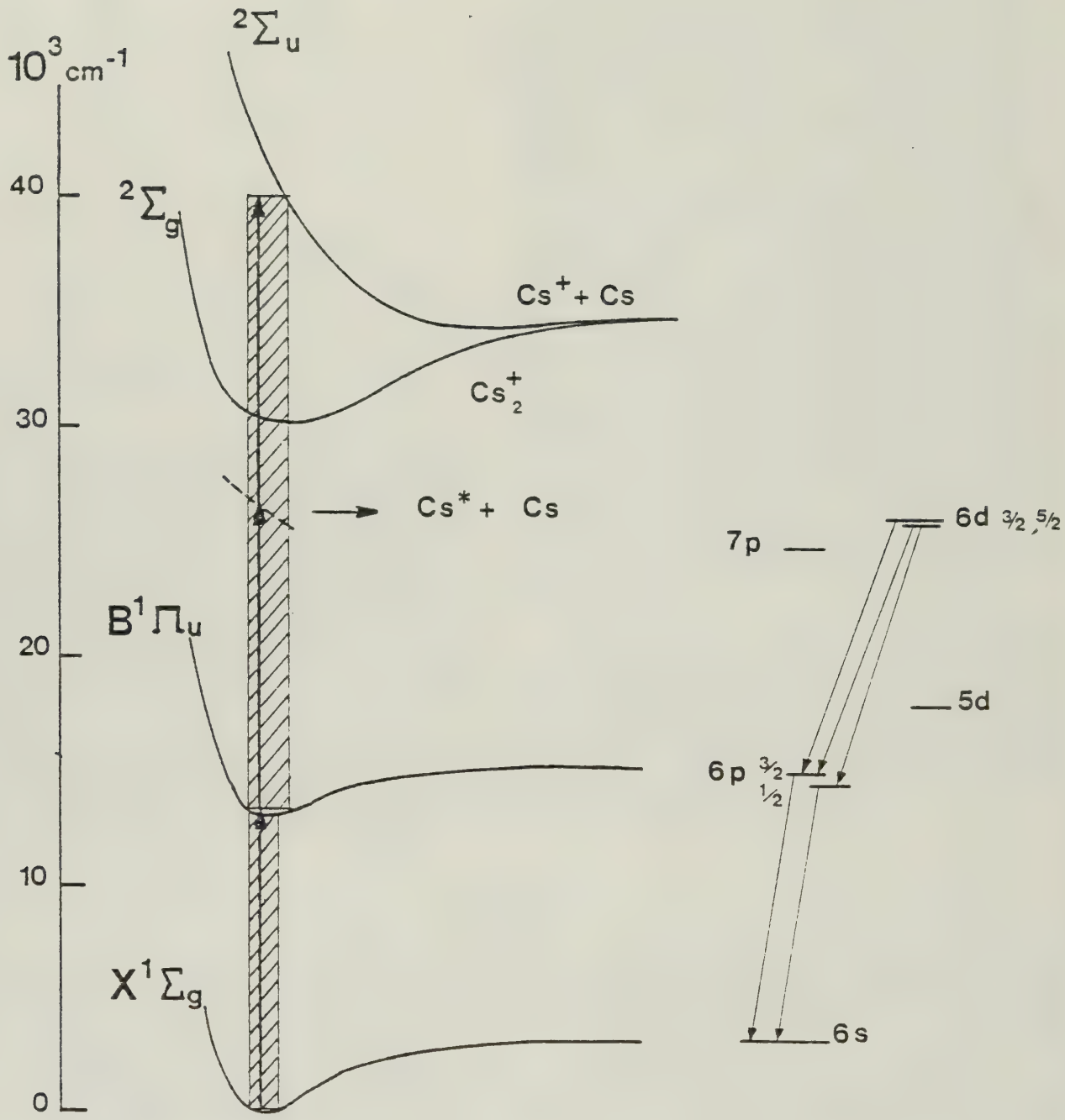
[15] Normand, D., Petite, G. and Morellec, J., *Phys. Lett.* **65A** (1978) 290.

[16] Gontier, Y. and Trahin, M., Private communication.

[17] Grinchuk, V. A., Delone, G. A. and Petrosyan, K. B., *Sov. J. Plasm. Phys.* **1** (1975) 172.

[18] Lompre, L. A., Mainfray, G., Manus, C. and Thebault, J., *J. Physique* **39** (1978) 610.

[19] Armstrong, L. Jr. and Feneuille, S., *Multiphoton processes*, J. Eberly and P. Lombropoulos editors (Wiley and Sons Inc., New York) 1978, p. 247.



27. Schéma des courbes de potentiel de Cs_2. Le trait pointillé représente la branche du potentiel répulsif, en résonance avec l'énergie de 2 photons, qui permet la dissociation du Cs_2 en $C_s(6s) + C_s^*(6d)$.

APPENDICE B

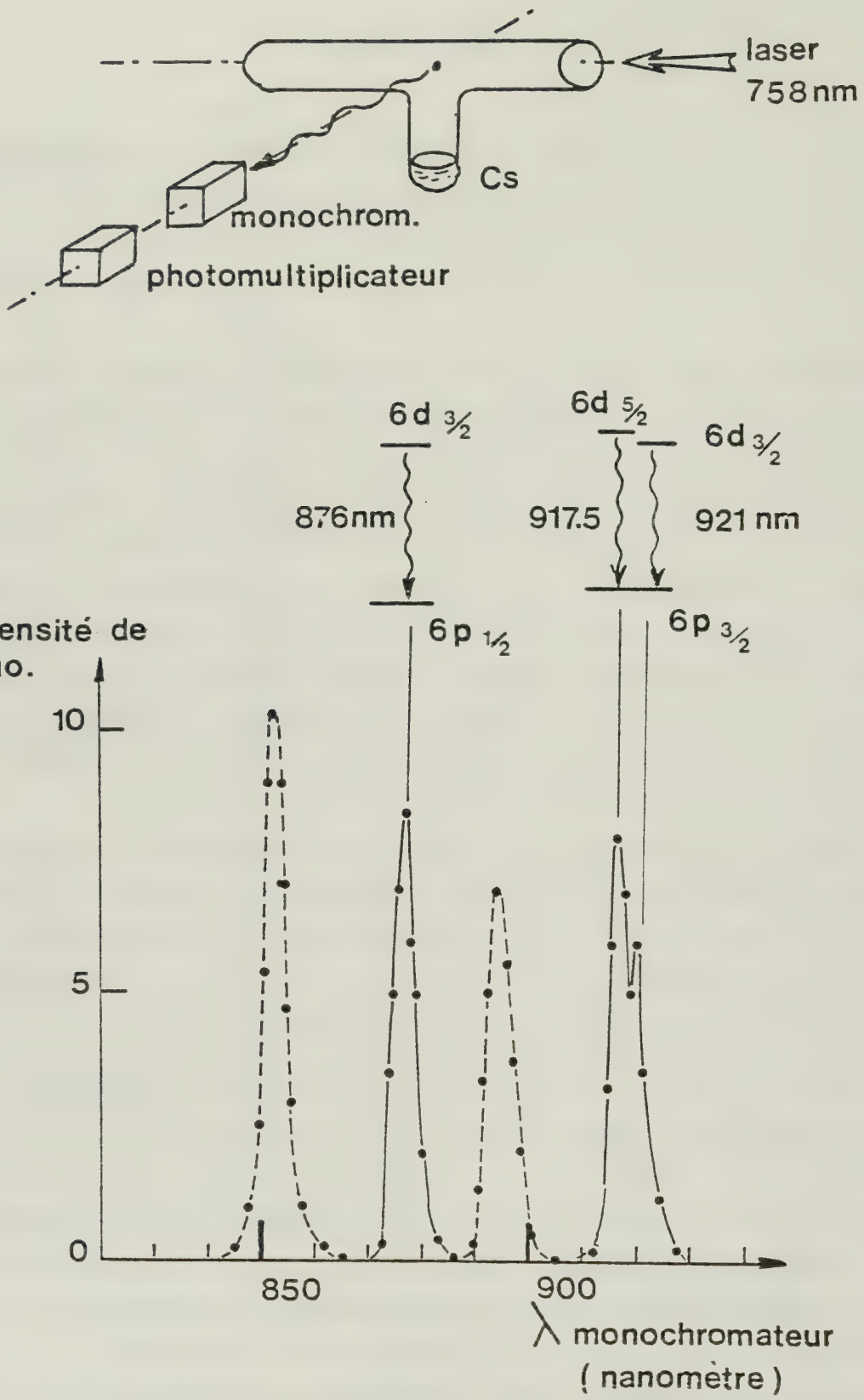
Cet appendice regroupe l'ensemble des travaux concernant les mesures absolues de section efficace d'ionisation et la mise en évidence des phénomènes d'antirésonance dans l'ionisation à deux-photons du césium, pour les polarisations circulaire et linéaire du laser.

Signalons que l'appendice B-1 présente une mesure absolue de section efficace à quatre-photons obtenue à la longueur d'onde de 1060 nm. Nous avons trouvé $\sigma_4 = (7,5 \pm 2,8)\ 10^{-109}\ cm^8 s^3$, ce qui est en bon accord aussi bien avec le calcul de Aymar et Crance $(5,3 \pm 0,5)\ 10^{-109}$ qu'avec celui de Trahin et Gontier $(9,5.\ 10^{-109})$.

Dans l'appendice B-4, nous avons décrit en détail la méthode de photodécomposition des molécules de césium et formulé diverses hypothèses concernant les canaux suivant lesquels s'opère la photodissociation de Cs_2. Nous venons très récemment d'obtenir confirmation de ces hypothèses en mettant en évidence des fragments atomiques excités sur les niveaux $6d_{3/2}$ et $6d_{5/2}$.

La figure 27 rappelle les hypothèses concernant la photodécomposition à 3 photons de Cs_2 pour la longueur d'onde de 758 nm : il existe un canal possible de photodissociation au niveau du deuxième photon absorbé, devant donner naissance à des fragments atomiques excités. L'énergie de ces fragments excités peut être au plus égale à l'énergie de deux photons diminuée de l'énergie de dissociation du Cs_2, soit environ 22865 cm^{-1}. Les fragments atomiques créés sont donc susceptibles d'être excités sur les niveaux $6p_{1/2,3/2}$, $5d_{3/2,5/2}$, $7p_{1/2,3/2}$ et $6d_{3/2,5/2}$. Si tout ou partie de ces niveaux atomiques sont effectivement peuplés, on doit pouvoir détecter une cascade de raies de fluorescence dûes à la désexcitation de ces niveaux vers les niveaux atomiques inférieurs.

L'expérience est réalisée en faisant traverser par le faisceau laser à 758 nm une enceinte de pression de vapeur saturante de césium portée aux environs de 200 °C pour augmenter la densité de dimères (fig.28). On vise alors le volume d'interaction à l'aide



28. Mise en évidence des raies de fluorescence dûes à la désexcitation des fragments atomiques C_s^* $(6d_{3/2,5/2})$. Les raies centrées à 852 et 894 nm (pointillé) correspondent respectivement à la désexcitation des niveaux $6p_{1/2}$ et $6p_{3/2}$ vers le niveau fondamental.

d'un photomultiplaceur équipé d'un cathode S_1, au travers d'un monochromateur. Les seules longueurs d'onde détectées sont celles indiquées sur la figure , à savoir

λ = 876 nm	$6\ d_{3/2} \rightarrow 6\ p_{1/2}$	}	Groupe 1
λ = 917,5 nm	$6\ d_{5/2} \rightarrow 6\ p_{3/2}$		
λ = 921 nm	$6\ d_{3/2} \rightarrow 6\ p_{3/2}$		
λ = 852 nm	$6\ p_{3/2} \rightarrow 6\ s_{1/2}$	}	Groupe 2
λ = 894 nm	$6\ p_{1/2} \rightarrow 6\ s_{1/2}$		

la transition atomique correspondant à chaque longueur d'onde détectée étant rappelée en vis-à-vis.

Ces résultats confirment donc l'existence d'une branche du potentiel répulsif en résonance avec l'énergie de deux photons (26385 cm^{-1}) qui autorise la dissociation de Cs_2 suivant la réaction

$$Cs_2 + 2\ E_p \rightarrow Cs\ (6s) + Cs^*\ (6d_{3/2,5/2})$$

Cette branche de potentiel peut donc appartenir

- soit à une courbe de potentiel partout répulsif mais extrêmement plat
- soit à une courbe de potentiel attractif dont la distance internucléaire d'équilibre est supérieure à celle des potentiels $X\,^1\Sigma_g$ et $B\,^1\pi_u$.

APPENDICE B-1

J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **13** (1980) 1551–1561. Printed in Great Britain

Absolute determination of two- and four-photon ionisation cross sections of caesium atoms

D Normand and J Morellec

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Service de Physique Atomique, BP No 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

Received 9 July 1979

Abstract. The radiation of a linearly polarised single-mode Q switched laser is made to interact with a caesium atomic beam. The laser wavelengths (528 nm and 1056 nm) are chosen so that we deal unambiguously with non-resonant processes. Two kinds of laser focusing are used, leading to identical results within the error bars. This procedure takes account of intensity distribution and interaction volume effects. The cross section values are found to be $\sigma_2 = (6{\cdot}7 \pm 1{\cdot}9) \times 10^{-50}$ cm^4 s for two-photon ionisation and $\sigma_4 = (7{\cdot}5 \pm 2{\cdot}8) \times 10^{-109}$ cm^8 s^3 for four-photon ionisation.

1. Introduction

In the past few years a lot of theoretical and experimental work has been reported on multiphoton processes and in particular multiphoton ionisation of atoms. The influence of each parameter of the optical field interacting with the atom has been carefully studied, especially coherence and resonance effects, but only a few experiments have been performed to obtain reliable values of multiphoton ionisation cross sections (Cervenan *et al* 1975, Granneman and van der Wiel 1975, Mathieu 1978). Besides, there is significant disagreement with theoretical calculations (Bebb 1966, Manakov *et al* 1973, 1978, Teague *et al* 1976, Theodosiou *et al* 1979) in the two-photon ionisation experiment (Granneman and van der Wiel 1975, Klewer *et al* 1977). This has provided the opportunity of measuring the cross sections of the two- and four-photon ionisation of caesium atoms. The experiment which is reported here is carried out at wavelengths of 1056 nm and 528 nm corresponding to the first and second harmonics of linearly polarised single-mode Nd^{3+} glass laser radiation respectively.

We make sure of the non-resonant character of both multiphoton processes involved here by testing the equality between the experimental and theoretical values of the order of non-linearity of interaction. They are, respectively, the slope of the curve representing the dependence of the number of ions on the laser intensity in logarithmic coordinates ($k_{exp} = \partial \lg N_i / \partial \lg I$) and the number of photons an atom must absorb to be ionised, $k_0 = \langle W_i / h\nu \rangle$. When compared with relative measurements, absolute measurements of multiphoton ionisation cross sections require some important additional conditions to be realised.

(i) The ion collection efficiency must be well known so that the number of ions created in the interaction can be accurately deduced from the ion signal to the collector system.

0022-3700/80/081551+11$01.50 © 1980 The Institute of Physics

(ii) The calorimeter which measures the laser energy must be carefully calibrated and the calibration constant systematically checked during the experiments.

(iii) Finally, the spatio–temporal distribution of the laser intensity must be known at any point of the focal volume.

In the following description, we shall see how these conditions have been achieved in the present experiment.

2. Principle of the experiment

According to perturbation theory, the number of ions dN_i created at the time t, during the time interval dt, in the volume element dV, under the local laser intensity $I(x, y, z, t)$, is given by:

$$dN_i = n_0 \sigma_k (I(x, y, z, t))^k \, dV \, dt$$

where σ_k is the generalised cross section for a kth-order process. The laser field being in the TEM_{00} configuration, the spatial and temporal distributions of the laser intensity can be separated:

$$I(x, y, z, t) = If(x, y, z)g(t) \tag{1}$$

where I is the peak laser intensity (photons $cm^{-2}\,s^{-1}$), f and g the relative spatial and temporal distributions.

So long as we are sure that k is a constant throughout the focal volume, the total number of ions N_i created during the laser pulse can be expressed as a function of I as follows:

$$N_i = n_0 \sigma_k I^k V_k \tau_k \tag{2}$$

where

$$\tau_k = \int_t g^k(t) \, dt \tag{3}$$

$$S_k(z) = \int_x \int_y f^k(x, y, z) \, dx \, dy \tag{4}$$

$$V_k = \int_z S_k(z) \, dz \tag{5}$$

where V_k and τ_k are the kth-order interaction volume and interaction time respectively.

In the present experiment, the value of σ_k is deduced from equation (2) and this depends on the measurements of N_i, n_0, I, V_k and τ_k.

3. Experimental apparatus

The apparatus is shown in figure 1. A caesium atomic beam is crossed by the beam of a single-mode Nd^+ glass laser already described in previous experiments (Morellec *et al* 1979). Owing to the large multiphoton ionisation cross section for Cs_2 dimers relative to Cs atoms, it is important to minimise the dimer component in the beam. This is partially achieved in the following way. The atomic beam effuses from a double

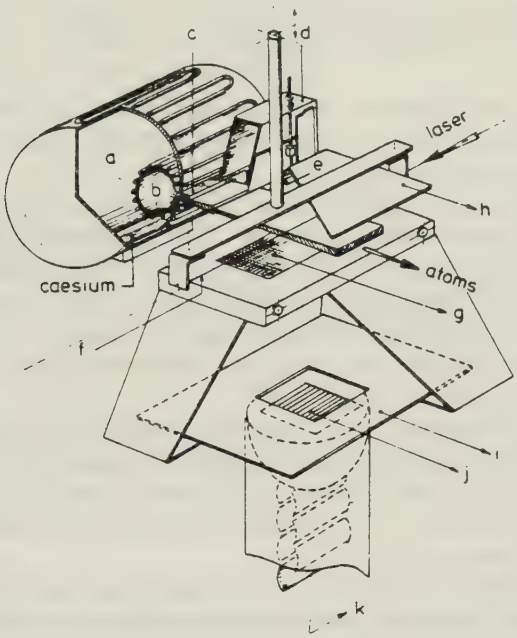


Figure 1. Experimental set-up. a, boiler; b, superheater; c, multichannel effuser; d, cold collimating box; e, collimator width; f, surface ionsation detector; g, high transparency grid; h, positive plate; i, diaphragm; j, cathode of the electron multiplier; k, multiplier output.

chamber boiler through a multichannel nozzle. The vapour from caesium evaporation in the coldest part of the boiler ($\theta_{Cs} = 133\,°C$) has to pass through a superheater ($\theta_{SH} = 350\,°C$) where the molecules are expected to be dissociated before effusion. The reduction of the molecular component obtained by this thermal dissociation will be demonstrated later with the other experimental results.

The atomic density is measured by means of a surface ionisation detector which can be moved through the focal volume, in the same plane as the laser. It consists of a tungsten ribbon whose surface is normal to the atomic beam axis. The filament temperature (1200 K) is found to be constant over a length twice as great as the effective part of the ribbon in the path of the atomic beam and high enough to achieve a surface ionisation efficiency equal to unity. Different electric field configurations to extract the ions from the filament are tried to ensure the maximum collection efficiency and a negligible contribution of the photoelectric emission by caesiated surfaces. Taking into account the uncertainties in the velocity distribution of the atoms, ionisation efficiency, ion collection efficiency and errors on current measurements, the neutral density is estimated to be known with an accuracy of ±12% with a confidence level of 90%.

4. Laser intensity determination

Let z be the laser propagation axis. Since the energy that crosses any z plane during one laser shot does not depend on z, we can write:

$$\epsilon_L(z) = \epsilon_L = \int_{x,y,t} I(x, y, z, t)\,dx\,dy\,dt \tag{6}$$

from which it can be deduced with equation (1) that

$$\epsilon_L = I \int_{x,y} f(x, y, z)\, dx\, dy \int g(t)\, dt \qquad \text{and} \qquad I = \epsilon_L / \tau S_0$$

where I is the peak laser intensity (photons $cm^{-2} s^{-1}$). The determination of I then results from the measurements of ϵ_L, the energy in a laser pulse; τ, the effective pulse duration; S_0, the effective laser section.

The laser energy is measured with a Scientech volume absorbing disc calorimeter model 38-01-01 for which no attenuation of the laser beam is necessary since it can measure energies up to 3·3 J cm^{-2}. This calorimeter is also equipped with an electric calibrating heater. This very reliable system allows an easy comparison between the light energy to be measured and a standard electrical energy.

From these considerations the accuracy of the laser energy measurements is estimated to be ±3%.

The effective pulse duration τ is obtained by normalisation to unity and integration of the signal delivered by a fast response photodiode. Both the reproducibility and the accuracy of the effective pulse duration measurements are within ±3%. It has been found that $\tau = 25{\cdot}5$ ns and $\tau' = 19{\cdot}1$ ns for respectively the first ($\lambda = 1056$ nm) and second ($\lambda = 528$ nm) harmonics.

The value of the effective section S_0 is deduced from photometric measurements (Morellec *et al* 1976, appendix). We recall that photographs of the focal region are taken in a set of planes perpendicular to the laser axis. For the sake of accuracy, these photographic plates are then analysed by two different methods:

(i) by isodensitometry,

(ii) by a digital image display and processing; we shall refer to this as the Pericolor system. A complete description of the apparatus is given by Lompre *et al* (1978). It is basically composed of a TV camera associated with a 64 kbyte digital memory and a 8080 microprocessor which allows the treatment of the spatial distribution of any image focused on the silicon mosaic pick-up tube.

We have been able to test the accuracy of both measurements by checking that S_0 keeps a constant value wherever the photograph is taken along the laser axis. The measurements' accuracy is ±4% with a confidence level of 90%.

Therefore, if we take into account the uncertainties in ϵ_L, τ and S_0, the laser intensity is known with an accuracy of ±6% for a confidence level of 90%.

5. *k*th-order interaction volume and interaction time

We have calculated τ_k as indicated in equation (3) by raising the temporal distribution of the laser pulse to the kth power and by integration. We have verified the relation $\tau_k = (k)^{-1/2}\tau$ which is expected from a Gaussian shaped pulse. It has been found that $\tau_2 = 13{\cdot}2$ ns and $\tau_4 = 12{\cdot}9$ ns with an accuracy of ±3% and a confidence level of 90%.

According to equation (5), V_k is given by the integration of $S_k(z)$ along the z axis. The values of $S_k(z)$ are obtained by classical isodensitometry and by the Pericolor system. The reliability of the measurements of N_i, I and V_k is tested by the use of two different kinds of focusing. The focusing by a cylindrical lens gives a greater number of ions per pulse at lower laser intensity while the use of a spherical lens enables higher peak flux values to be measured.

Table 1 summarises the results and error bars of the measurements of τ, τ_k, S_0 and V_k for both focusings and for the two- and four-photon processes. All the error bars in the table are given with a confidence level of 90%.

Table 1.

	τ (ns)	τ_K (ns)	Focusing	S_0 (cm^2)	V_K (cm^3)	σ_K ($cm^{2K}\ s^{K-1}$)
$K=2$			Cyl	$(1{\cdot}36\pm0{\cdot}05)\times10^{-3}$	$(1{\cdot}05\pm0{\cdot}08)\times10^{-3}$	$(6{\cdot}2\pm1{\cdot}7)\times10^{-50}$
$\lambda=528$ nm	19·1 ± 0·6	13·2 ± 0·4	Spher	$(1{\cdot}55\pm0{\cdot}06)\times10^{-5}$	$(7{\cdot}7\pm0{\cdot}6)\times10^{-6}$	$(7{\cdot}1\pm2)\times10^{-50}$
$K=4$			Cyl	$(3{\cdot}40\pm0{\cdot}14)\times10^{-3}$	$(4{\cdot}2\pm0{\cdot}7)\times10^{-4}$	$(8{\cdot}4\pm3)\times10^{-109}$
$\lambda=1056$ nm	25·5 ± 0·8	12·9 ± 0·4	Spher	$(2{\cdot}07\pm0{\cdot}08)\times10^{-5}$	$(1{\cdot}86\pm0{\cdot}3)\times10^{-6}$	$(6{\cdot}6\pm2{\cdot}4)\times10^{-109}$

6. Ion collection

The ions are accelerated under a homogeneous electric field of 1000 V cm^{-1}. The grid separates the acceleration space from the field-free space. Its transparency is 0·77. This value results from both the geometrical determination and the measurement of the ion current to the grid when the surface ionisation detector is put into operation in the atomic beam.

As can be seen in figure 1 the ions are collected at the 22×22 mm cathode of the electron multiplier after a time-of-flight of 2·4 μs in a 9 cm field-free space. An isolated diaphragm of 20×20 mm square aperture is located near the cathode and carefully aligned with both the cathode and the atomic beam. For absolute measurements, we have to make sure of the total collection of the ions created in the interaction. For this purpose, the lens is moved along the z laser axis and the focal volume is swept through the atomic beam. Some of the ions are then collected on the diaphragm. The correspondance between the lens position and the cathode and diaphragm ion current lets us test both the parallelism of the ion trajectories and the correct alignment of the acceleration–collection system. In addition, the effective ionisation volume is found to be in good agreement with the interaction volume determined from photometric measurements.

When the ion signal on the cathode is no longer detectable, the electron multiplier is put in operation by applying a high negative voltage (typically 2500 V) to the cathode. The gain of the multiplier is calibrated by comparing the ion signal on the cathode with the output signal of the multiplier for the same middle range laser intensity.

7. Experimental results

Our experimental results for the two- and four-photon processes are presented in figures 2 and 4 for the spherical focusing and in figures 3 and 5(a) for the cylindrical focusing. On each curve the total number of ions created during the interaction is plotted as a function of the peak laser intensity I in logarithmic coordinates. For all these results, the superheater is operating at 350 °C.

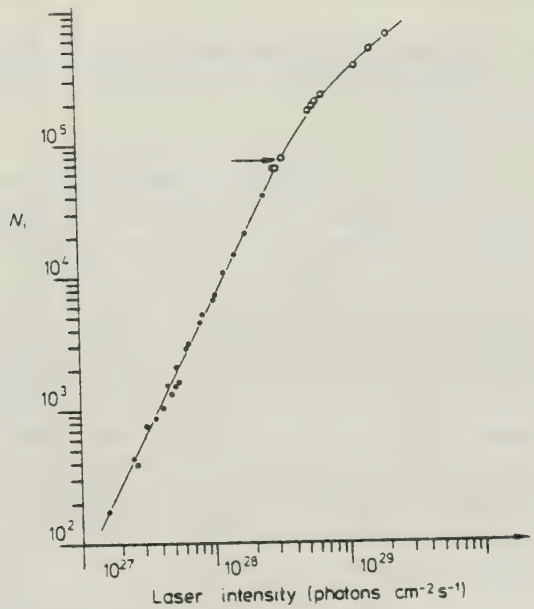


Figure 2. Number of ions created by two-photon ionisation of caesium atoms versus the laser intensity. The laser wavelength is 528 nm. Focusing by a plano–spherical lens. Caesium temperature, $\theta_{Cs} = 133\,°C$. The arrow marks on the curve the saturation point $n_0 V_k$ deduced from the values of the neutral density ($n_0 = 9{\cdot}4 \times 10^9\ cm^{-3}$) and the interaction volume ($V_2 = 7{\cdot}7 \times 10^{-6}\ cm^3$). —○—, measurements carried out directly on the cathode of the multiplier; —●—, measurements obtained by the calibrated electron multiplier.

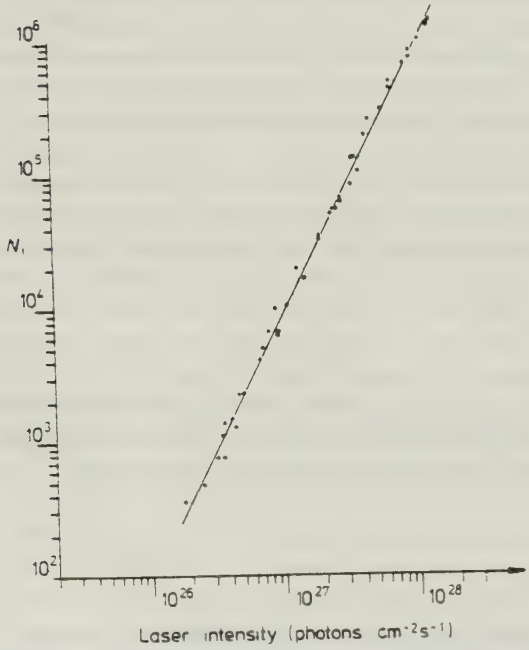


Figure 3. Number of ions created by two-photon ionisation of caesium atoms versus the laser intensity. The laser wavelength is 528 nm. Focusing by a plano–cylindrical lens. Caesium temperature, $\theta_{Cs} = 132\,°C$.

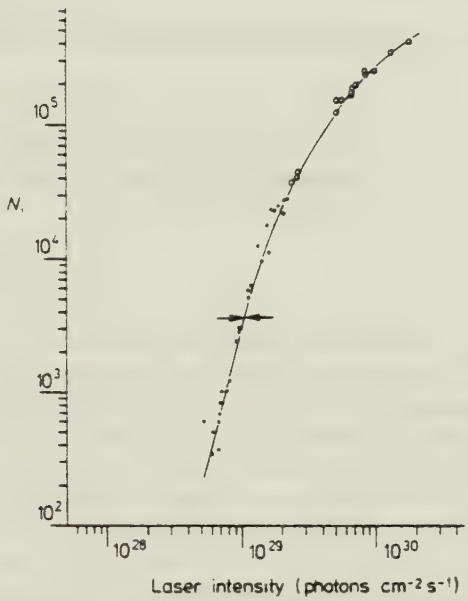


Figure 4. Number of ions created by four-photon ionisation of caesium atom versus the laser intensity. $\lambda_L = 1056$ nm. Focusing by a plano–spherical lens. $\theta_{Cs} = 102$ °C; $n_0 = 1{\cdot}95 \times 10^9$ cm^{-3}; $V_4 = 1{\cdot}86 \times 10^{-6}$ cm^3.

The efficiency of the superheater will be discussed later in figure 5 in the case of a large interaction volume (focusing by a plano–cylindrical lens) and infrared light, conditions which are found favourable to the molecular ionisation process. On the contrary, figures 2, 3 and 4 exhibit no molecular effects as its contribution to ion creation is reduced in the case of a small interaction volume and of the laser wavelength region around 530 nm.

The values of σ_K given in table 1 are determined from these ion yield curves. For each curve, the point used for the calculations is chosen to be in the middle of the linear part of the ion yield curve where the degree of ionisation in the centre of the interaction volume is less than 10 per cent. Taking into account the uncertainties in the ion collection efficiency, in the electron multiplier gain and in the position of the ion yield curves, the relative error in N_i is estimated to be ±15%.

In figures 2, 4 and 5(*a*) the arrow points out the saturation point ($N_i = n_0 V_K$) deduced from the values of the neutral density n_0 and of the Kth-order interaction volume V_K. At this point, the laser intensity I_0 is high enough to give a degree of ionisation $\sigma_k \tau_k I_0^k$ equal to unity in the centre of the interaction volume. The neutral depletion is then no longer negligible. If the measurements of n_0 and V_K are correct, this saturation point must be roughly located at the departure of the ion yield curve from the straight line (Boulassier 1976)—which is found to be correctly verified in the figures.

The role of the superheater is made evident in figure 5, by comparison of the curves (*a*) and (*b*) where the superheater is successively put in and out of operation while the boiler temperature is kept carefully constant. The curve 5(*a*) exhibits two different regions: I the ionisation of atoms and II the two-step ionisation–dissociation of molecules which requires a much lower laser intensity and saturates for $I = 1{\cdot}5 \times 10^{27}$ photons cm^{-2} s^{-1}. (The saturation point for molecules is marked with a double arrow on

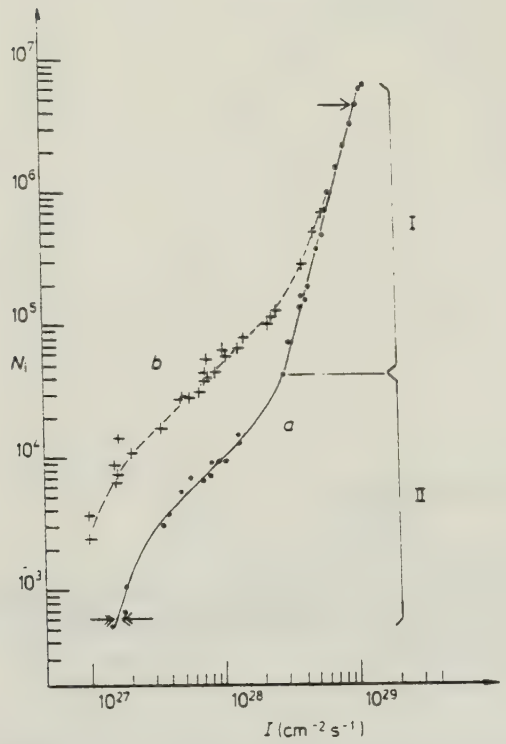


Figure 5. (*a*) I Number of ions created by four-photon ionisation of caesium atoms versus the laser intensity. $\lambda_L = 1056$ nm. $\theta_{Cs} = 134$ °C; $\theta_{SH} = 350$ °C. Focusing by a plano–cylindrical lens. II Predominance of the molecular effect: saturation of the two-step ionisation–dissociation of caesium molecules. The double arrow marks the approximative saturation point for molecules. (*b*). Increase of the molecular effect when the superheater is switched off. $\theta_{Cs} = 134$ °C. $\theta_{SH} = 147$ °C. The translation of $N_i(I)$ gives the superheater efficiency equal to a reduction by a factor of six of the molecular density.

the diagram.) This last phenomenon has already been described by Held *et al* (1972). It must only be remembered that the molecular ions created in the laser field rapidly dissociate so that the ion detector cannot distinguish them from ions coming from direct ionisation of atoms.

The curve 5(*b*) represents the same phenomenon but with both the superheater and the effuser kept at 147 °C, a temperature slightly higher than the boiler's (133 °C). When comparing the curves 5(*a*) and 5(*b*) it is obvious that—for a given laser intensity—the number of ions created decreases when the vapour is superheated before effusing through the beam nozzle. This is experimental evidence of the reduction of the molecular component by thermal dissociation in the superheater. This reduction is about a factor six for $\theta_{SH} = 350$ °C but does not seem to be significantly improved by further increase of the superheating temperature. The residual molecular density is estimated to be 8×10^5 molecules cm^{-3} compared with an atomic density of 10^{10} atoms cm^{-3}.

As the dissociation energy of the molecular ion is only 0·7 eV, the two-step ionisation–dissociation process is assumed to be governed by the three-photon ionisation of molecules. Its cross section σ_3 can then be estimated from the saturation

point of diagram 5(*b*) (double arrow) using equation (2):

$$(\sigma_3)_{mol} \simeq 2 \times 10^{-74}\ cm^6\ s^2.$$

But because of the poor range of variation of the molecular signal this value must be only considered as a rough approximation.

8. Conclusion

In table 2, our experimental results are compared with the theoretical predictions available in the literature. As for the two-photon ionisation, this comparison, which is also graphically represented on figure 6, shows very good agreement with a recent calculation of Rachman *et al* (1979) based on the Green function and the quantum defect methods. This is also in conformity with the extrapolation of the published theoretical calculation of Flank *et al* (1976) into the region of the relevant photon energy (2·36 eV). A rather good agreement is also found with the calculations of Bebb (1966) as well as with those of Teague *et al* (1976) and those of Aymar and Crance (1979). It is to be noted that the turn-on of the laser field has to be treated adiabatically (Theodosiou *et al* 1979) since the pulse duration (19·1 ns) is seven orders of magnitude larger than the Rabi oscillation period $2\pi/\sigma$ between the 6S and 7P levels. Thus no 'short time behaviour' can be observed in this experiment. Concerning the recent suggestions by Armstrong and Eberly (1979) we point out that our line profile is essentially Gaussian with a bandwidth of 15 MHz. We are then far from the conditions of a possible influence of a finite laser bandwidth as described by these authors.

In the case of the four-photon ionisation, our measurement of σ_4 is quite near the two recent calculations of Aymar and Crance (1979) and Trahin and Gontier (1979). The comparison with the results of Manakov *et al* (1973, 1978) is made impossible since their calculation is performed at $\lambda = 1060$ mm, that is to say on the other side of the resonance on the 6F level.

As a final remark we point out that the experiment presented here has been carried out with a frequency stabilised single transverse and longitudinal mode laser. Thus a remarkable reproducibility of the spatio–temporal distribution of the laser intensity is obtained—which allows an accurate determination of the different experimental parameters τ, τ_K, S_0 and V_K, and consequently of σ_K.

Table 2.

	Bebb (1966)	Manakov *et al* (1973)	Teague *et al* (1976)	Manakov *et al* (1978)	Aymar and Crance (1979)	Rachman *et al* (1979)	Trahin and Gontier (1979)	This work
$\sigma \times 10^{50}$ (cm^4 s) $\lambda = 528$ nm	9	74	12	155	12	6·6	37	6·7 ± 1·9
$\sigma_4 \times 10^{109}$ (cm^8 s^3) $\lambda = 1056$ nm					4[a] 5·3 ± 0·5[b]		9·5	7·5 ± 2·8

[a] Weak field cross section.

[b] Theoretical predictions for experimental conditions when quasi-resonant level shifts are taken into account.

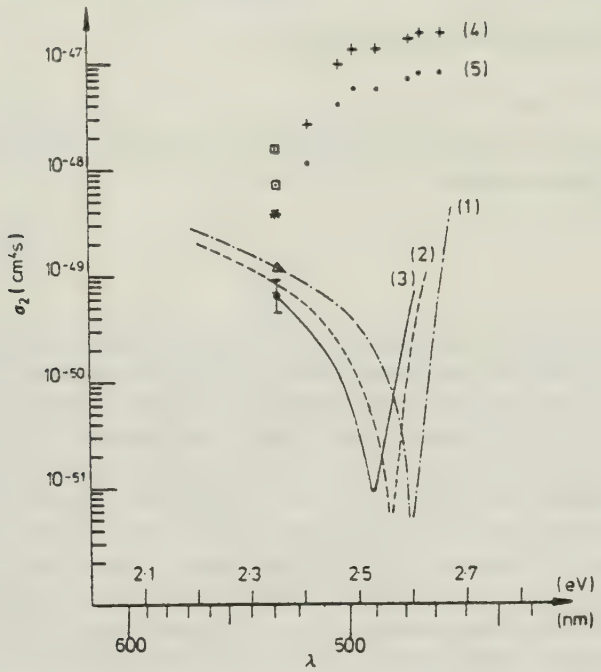


Figure 6. Compared theoretical and experimental values of two-photon ionisation cross section of caesium atoms in the 470–560 nm laser wavelength region. (1) Teague *et al* (1976), (2) Bebb (1966), (3) Flank *et al* (1976), Rachman *et al* (1979), (4) Granneman *et al* (1975), (5) Theodosiou *et al* (1979) results from Granneman *et al* renormalised according to Cook *et al* (1977). □, Manakov *et al*, the lower σ_2 value in 1973, the upper point in 1978; ▲, Aymar and Crance (1979). Q̃, our experimental value; *, Trahin and Gontier (1979).

Acknowledgments

The authors are gratefully indebted to Dr Manus and Dr Mainfray for their direction and stimulating interest, and to Dr Thebault for his contribution in electronic problems and Pericolor adaptation to this experiment. We thank D Fondant and R Laprade for their efficient technical assistance.

References

Armstrong L Jr and Eberly J H 1979 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **12** L291
Aymar M and Crance M 1979 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **12** L667–72
Bebb H B 1966 *Phys. Rev.* **149** 25-33
Boulassier J C 1976 *Nouv. Rev. Opt.* **7** 329–40
Cervenan M R, Chan R H C and Isenor N R 1975 *Can. J. Phys.* **53** 1573–8
Cook T B, Dunning F B, Foltz G W and Stebbings R F 1977 *Phys. Rev.* A **15** 1526–9
Flank Y, Laplanche G, Jaouen M and Rachman A 1976 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **9** L409–12
Granneman E H and van der Wiel M J 1975 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **8** 1617–25
Held B, Mainfray G, Manus C and Morellec J 1972 *Phys. Rev. Lett.* **28** 130–1
Klewer K, Beerlage M J M, Granneman E H A and van der Wiel M J 1977 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **10** L243–7
Lompré L A, Mainfray G and Thebault J 1978 *Proc. 13th Int. Cong. on High Speed Photography* Tokyo

Manakov N L, Ovsiannikov V D, Preobragenski M A and Rapoport L P 1978 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11** 245–56
Manakov N L, Preobragensky M A and Rapoport L P 1973 *Proc. 11th Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases* Prague p 23
Mathieu B 1978 *Thesis* University Paris-Sud
Morellec J, Normand D and Petite G 1976 *Phys. Rev.* A **14** 300–12
—— 1979 *Appl. Opt.* **18** 141–2
Rachman A, Declemy A, Jaouen M and Laplanche G 1979 *Europhysics Study Conference on Multiphoton Processes* Benodet, France
Teague M R, Lambroupoulos P, Goodmanson D and Norcross D W 1976 *Phys. Rev.* A **14** 1057–64
Theodosiou E, Armstrong L Jr, Crance M and Feneuille S 1979 *Phys. Rev.* A **19** 766–75
Trahin M and Gontier Y 1979 *Europhysics Study Conf. on Multiphoton Processes* Benodet, France

VOLUME 44, NUMBER 21 PHYSICAL REVIEW LETTERS 26 MAY 1980

First Experimental Evidence of Destructive Interference Effects in Two-Photon Ionization of Cs Atoms

J. Morellec, D. Normand, G. Mainfray, and C. Manus
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Service de Physique Atomique, F-91190 Gif-sur-Yvette, France
(Received 28 February 1980)

This Letter presents the first experimental evidence of destructive interference effects in multiphoton ionization. The experiment involves a Cs atomic beam crossed with a linearly polarized dye-laser beam whose intensity reaches 20 GW/cm^2 in the 460–540-nm wavelength range. As predicted by second-order perturbation theory, the generalized ionization cross section exhibits a deep minimum which is found to equal $(9 \pm 5) \times 10^{-52}$ cm^4 s at 480 nm. Discrepancies with previous experiments are tentatively explained.

PACS numbers: 32.80.Kf, 32.80.Fb, 32.30.Jc

The two-photon ionization of Cs atoms in the 460–540-nm wavelength range has been the subject of several quantitative calculations based on second-order perturbation theory.[1-3] Apart from small discrepancies mainly due to the choice of atomic wave functions, these calculations agree in predicting a deep minimum in the ionization cross section arising from cancellation of $6P$ and $7P$ intermediate-state contributions. However, the first experiment carried out by Granneman and Van der Wiel[4] (which we shall refer to as the GVW experiment) did not exhibit any minimum and presented experimental cross-section values up to 4 orders of magnitude higher than theoretical predictions. Attempts were then made to modify the theoretical predictions in the hope of obtaining better agreement with the GVW experiment. First, the introduction of time-dependent effects[5] in the previous theoretical work led to a partial disappearance of the deep minimum. Second, another model taking into account laser-bandwidth effects[6] even succeeded in fitting the experimental results of GVW. In fact, the cause of the discrepancy most frequently evoked in the literature was a possible contribution of a residual molecular component in the atomic beam. This phenomenon is highly probable as the absorption band for Cs_2 dimers presented a maximum around 480 nm where the ionization cross section for atoms is expected to be minimum.[7] However, in the GVW experiment it is assumed that the molecular contribution is minimized to at most 15% of the detected signals. Even when GVW repeated their previous experiment,[8] they confirmed their previous results.

Recently, an absolute measurement[9] of the two-photon ionization cross section of Cs atoms by the second harmonic of Nd^{3+} glass laser radiation gave an experimental value in good agreement with the calculated values of Refs. 1–3. In addition, this experiment demonstrated the importance of the residual molecular component in the atomic beam, even after reduction by thermal dissociation in a superheater. These undissociated dimers introduce a molecular background in the ionic signal which seems incompatible with a low-laser-intensity experiment with use of high-detectivity counting methods as

 © 1980 The American Physical Society

reported with GVW. Therefore, we present a new experiment on the subject, carried out at laser intensities of around 10^{10} W/cm^2, whereas GVW worked in the 10^4–10^5-W/cm^2 range. We thus taken advantage of the weak dependence of the saturated molecular process on the laser intensity I, and of the I^2 dependence of the atomic process, so that the atomic signal emerges clearly above the molecular background.

For this purpose, we have constructed a three-stage oscillator-amplifier dye laser transversely pumped by the second harmonic of a single-mode ruby laser ($\lambda = 347.1$ nm). The oscillator cavity is tuned by means of a beam-expander–diffraction-grating system reducing the laser linewidth to 2×10^{-2} nm. An energy of 20 mJ per pulse in 10 ns can be obtained throughout the 460–540-nm wavelength tunability range with C481F and C500F coumarin dyes. A spectral filter inserted between the two amplifiers avoids a background of broadband amplified spontaneous emission. The laser radiation is focused into the atomic beam by a planospherical lens, the effective laser beam section being equal to 10^{-4} cm^2. The laser energy and interaction volume characteristics are measured in the same way as in Ref. 9. Compared with Ref. 9, the only modification in the experimental setup concerns the superheater: It is now separated from the boiler by an independently heated pipe in which molecules are expected to undergo many dissociating wall collisions. We have measured an improvement of about a factor of 2 in the dissociation efficiency due to this modification.

Our experimental results, obtained with linearly polarized light, are displayed in Fig. 1 on log-log coordinates. We have plotted there the number of ions created by each laser pulse as a function of the laser intensity for a set of characteristic laser wavelengths in the 460–540-nm range. We have checked that the effective laser section S_0 is constant within 10% throughout this wavelength range. The ionic signal is found to depend quadratically on the laser intensity as expected for a two-photon process. The I^2 dependence is demonstrated by the slope 2 of the curves b–d and the upper part of curve a. The deviation from slope 2 of the lower part of curve a is due to a molecular contribution to the ion measurements which has already been observed in similar experiments[9,10] and will be seen in detail in Fig. 2 of the present paper. It is then possible to derive the generalized cross section σ_2 from the set of curves of Fig. 1 using Eq. (2) of Ref. 9 in

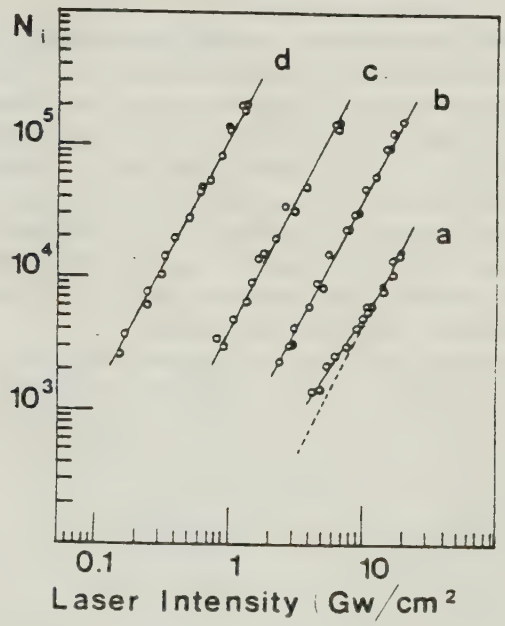


FIG. 1. Ionic signal (absolute values) as a function of laser intensity for four typical wavelengths: curve a, $\lambda = 480$ nm; curve b, $\lambda = 490$ nm; curve c, $\lambda = 540$ nm; and curve d, $\lambda = 460$ nm.

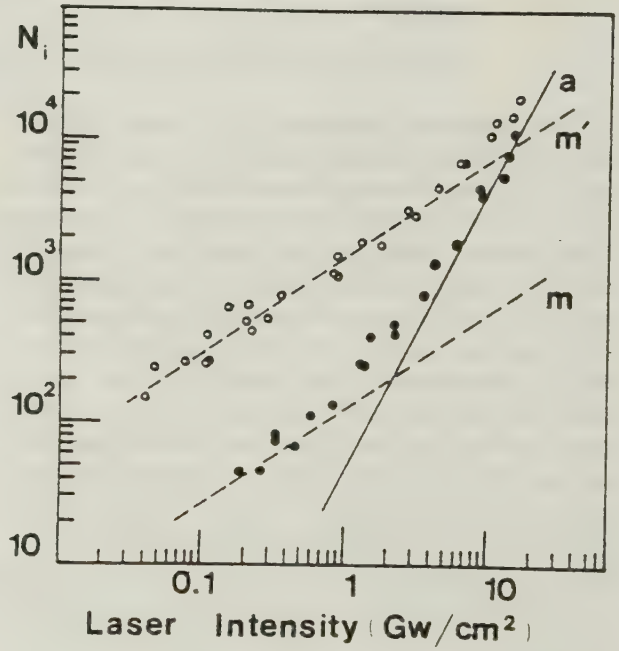


FIG. 2. Ionic signal (absolute values) as a function of laser intensity for $\lambda = 480$ nm. Experimental points: superheater in (solid circles) and out of (open circles) operation. Curve a represents the pure atomic contribution, with curves m and m' representing the molecular background with and without superheating, respectively.

VOLUME 44, NUMBER 21 PHYSICAL REVIEW LETTERS 26 MAY 1980

which we introduce the second-order normalized correlation function $g^{(2)}$ to take into account the multimode character of our dye-laser radiation,

$$\sigma_2 = \frac{N_i}{g^{(2)} n_0 V_2 t_2 I^2},$$

where n_0 is the neutral density = 3.6×10^9 atoms/cm^3, V_2 and t_2 are, respectively, the second-order interaction volume and interaction time. Since the laser line contains at least 50 axial modes of the oscillator cavity, the second-order normalized correlation function $g^{(2)}$ is equal to 2 (see Ref. 11).

In Fig. 3, the generalized cross section σ_2 is plotted as a function of photon energy and compared to the results of GVW.[4,5] In contrast with the GVW results, our experimental curve exhibits very rapid variations—indeed σ_2 decreases by two orders of magnitude when the photon energy varies from 2.3 to 2.58 eV and then increases rapidly by more than five orders of magnitude when approaching the resonance of the $7P_{1/2}$ state.

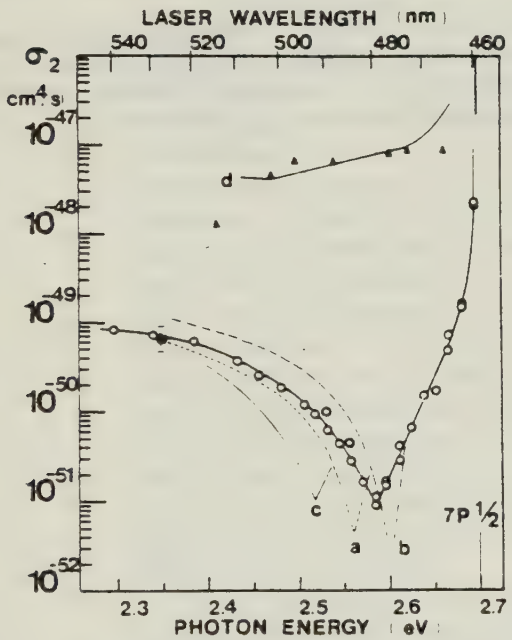


FIG. 3. Two-photon ionization cross section of Cs atoms as a function of photon energy and laser wavelength. Triangles, experimental points of GVW (1975) renormalized by Theodosiou and Armstrong (Ref. 5) according to new photoionization cross sections by Cook *et al.* (Ref. 14); circles, this experiment; asterisk, experimental measurement of Ref. 9. Theoretical calculations: curve *a* Bebb (Ref. 1); curve *b*, Teague *et al.* (Ref. 2); curve *c*, Rachman, Laplanche, and Jaouen (Ref. 3); and curve *d*, Armstrong and Eberly (Ref. 6).

The minimum value of σ_2 is $(9 \pm 5) \times 10^{-52}$ cm^4 s.

The lines *a*–*c* represent the position and the depth of the σ_2 valley according to the predictions of Refs. 1–3, while curve *d* refers to the calculation of Armstrong and Eberly.[6] It is obvious from the figure that this experiment confirms the results of second-order perturbation theory even if the different calculational methods and radial dipole matrix elements used in the theory lead to small differences in the position of the minimum.

The question then arises to determine whether the depth of the σ_2 valley is a unique characteristic of the ionization of Cs atoms or whether it is also relevant to Cs_2 dimers. To answer this question, we measured the ionic signal obtained at the wavelength minimum—$\lambda = 480$ nm—when the superheater is successively put into (solid circles) and out of (open circles) operation (Fig. 2). In the first case, the quadratic dependence of N_i on I is only observed between 10 and 20 GW/cm^2; between 0.3 and 10 GW/cm^2, a parasitic signal due to Cs_2 dimers is superimposed on the atomic one. By subtracting the expected quadratic atomic curve (*a*) from the experimental points, we obtain the molecular background (curve *m*) which is completely saturated at this intensity level. By switching off the superheater, we obtain the open circles (curve *m'*) where the molecular signal is now predominant. It can then be directly deduced from curves *m* and *m'* that the superheater reduces the molecular component in the beam by more than one order of magnitude. In summary, we can say that when the superheating system is in operation, the molecular component in the Cs beam is kept low enough so that, in the 10–20-GW/cm^2 laser intensity range, the atomic signal predominates over the molecular signal. The depth of the σ_2 valley is therefore characteristic of only atoms. It is to be noted that the slopes of curves *m* and *m'* are about 0.7 and not $\frac{3}{2}$ as predicted for a saturated process when spherical focusing is used.[12] This slope of 0.7 arises from limiting of the Cs atomic beam to the interaction volume, preventing it from extending along the laser axis.

Would it then be possible to explain the results of GVW? In fact, the GVW experimental conditions were very different from ours since the laser intensities used were five orders of magnitude lower. The atomic signal which varies as I^2 was consequently reduced by a factor of 10^{10} in the GVW experiment. In our opinion, they were therefore unable to detect any atomic signal, but probably saw only the molecular background

VOLUME 44, NUMBER 21 PHYSICAL REVIEW LETTERS 26 MAY 1980

which we found to be predominant over the atomic signal as soon as soon as the laser intensity decreases below 1 GW/cm^2.

In conclusion we would like to emphasize that the validity of second-order perturbation theory is well verified for the two-photon ionization of cesium in the 460–540-nm wavelength range. The deep minimum in ionization cross section predicted by theory is clearly demonstrated in the present experiment and absolute values of σ_2 are found in satisfactory agreement with theoretical results. Finally, as far as the position and the depth of the σ_2 valley are concerned, our experimental measurements are sufficiently accurate to be useful to test the accuracy of the different calculational models proposed in the literature.[2]

Moreover, it is obvious from Fig. 3 that the "laser-bandwidth effects" predicted in Ref. 6 are not observed in this experiment, although our laser line is five times wider than the line of the argon-ion laser used by GVW. Finally, with regard to the "time-dependent effects" of Ref. 5, we point out that under our experimental conditions the sudden approximation[13] does not apply since the laser-pulse rise time is orders of magnitude larger than the Rabi oscillations period $2\pi/\delta$, where δ is the detuning from the resonance $7P_{1/2}$ state.

[1]H. B. Bebb, Phys. Rev. 149, 26 (1966).
[2]M. R. Teague, P. Lambropoulos, D. Goodmanson, and D. W. Norcross, Phys. Rev. A 14, 1057 (1976).
[3]A. Rachman, G. Laplanche, and M. Jaouen, Phys. Lett. 68A, 433 (1978).
[4]E. H. A. Granneman and M. J. Van der Wiel, J. Phys. B 8, 1617 (1975).
[5]C. E. Theodosiou and L. Armstrong, Jr., J. Phys. B 12, L87 (1979).
[6]L. Armstrong, Jr., and J. H. Eberly, J. Phys. B 12, L291 (1979).
[7]M. Lapp and L. P. Harris, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 6, 169 (1966).
[8]M. Klewer, M. J. M. Beerlage, E. H. A. Granneman, and M. J. Van der Wiel, J. Phys. B 10, L243 (1977).
[9]D. Normand and J. Morellec, to be published.
[10]B. Held, G. Mainfray, C. Manus, and J. Morellec, Phys. Rev. Lett. 28, 130 (1972).
[11]J. L. Debethune, Nuovo Cimento 12, 101 (1972).
[12]M. R. Cervenan, R. H. C. Chan, and N. R. Isenor, Can. J. Phys. 53, 1573 (1975).
[13]C. E. Theodosiou, L. Armstrong, Jr., M. Crance, and S. Feneuille, Phys. Rev. A 19, 766 (1979).
[14]T. B. Cook, F. B. Dunning, G. W. Foltz, and R. F. Stebbings, Phys. Rev. A 15, 1526 (1977).

APPENDICE B-3

J. Phys. B: At. Mol. Phys. 14 (1981) L401–L404. Printed in Great Britain

LETTER TO THE EDITOR

Influence of the laser light polarisation on the two-photon ionisation cross section of Cs atoms around $\lambda = 480$ nm

D Normand and J Morellec

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Service de Physique Atomique, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Received 14 April 1981

Abstract. The two-photon ionisation cross section of Cs atoms in the (20 500–21 300 cm^{-1}) photon energy range has been measured with both circularly and linearly polarised laser light. Theoretical predictions based on the model potential method are found to be in much better agreement with our results than those using the quantum defect method.

In a recent publication, Morellec *et al* (1980) put forward evidence that a deep minimum occurs in the two-photon ionisation cross section σ_{2L} of Cs atoms for a linearly polarised laser radiation of wavelength around 480 nm. This minimum in σ_{2L} results from destructive interference effects occurring between the 6P and the other nP intermediate levels. As can be seen from figure 3 of Morellec *et al* (1980), different calculations using second-order perturbation theory had predicted the existence of this minimum but their results obviously disagreed on the position and the depth of this minimum. The experimental observation of this minimum has allowed us to confirm the validity of the second-order perturbation theory. Nevertheless more experimental data—such as the influence of the light polarisation—are necessary to determine which is the most suitable calculational method of the Cs radial matrix elements. In fact several authors have predicted that the deep valley in the ionisation cross section of Cs atoms would be even more pronounced with a circularly polarised light, the ratio $R = \sigma_{2C}/\sigma_{2L}$ reaching the value of 0.007 for Lambropoulos and Teague (1976), 0.01 for Rachman *et al* (1978) and 0.2 for Declemy *et al* (1981).

Consequently, in order to be able to measure ionisation cross sections much weaker than 10^{-51} cm^4 s, we have made two modifications to the experimental set-up described by Morellec *et al* (1980).

Firstly, we have increased the laser energy by a factor of 2 reaching a laser intensity of 40 GW cm^{-2}. The atomic signal varying quadratically with the laser intensity, our overall signal-to-noise ratio is therefore increased by a factor of 4.

Secondly, in addition to the superheating system which reduces the molecular component in the Cs beam by thermal dissociation (Morellec *et al* 1980), we now use an additional laser of wavelength 758 nm which illuminates the interaction volume a few μs before the main interaction and decomposes more than 98% of the residual dimers (Morellec and Normand 1981). The additional laser wavelength is chosen to lie in a strong absorption band of the dimers which can then be photodissociated or ionised by a resonant process. On the other hand, the ionisation of Cs atoms by the additional laser is quite negligible since it is a non-resonant process.

0022-3700/81/120401+04$01.50 © 1981 The Institute of Physics

Moreover the long delay time between the two lasers makes sure that all Cs atoms are back in the $6S_{1/2}$ ground state when the main laser pulse arrives. In conclusion, this two-laser-beam technique together with the utilisation of a superheating system permits us to prepare an atomic beam with the following neutral densities for atoms and dimers (oven temperature 110 °C):

$$n_0(\mathrm{Cs}) = 2.5 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^3$$

$$n_0(\mathrm{Cs_2}) = 5 \times 10^2 \text{ molecules/cm}^3.$$

Because of the two modifications mentioned above, we estimate that we shall be able to measure ionisation cross sections as weak as a few times 10^{-53} cm^4 s.

The experiment led to measurements of the number of Cs^+ ions created as a function of the main laser intensity with both linearly and circularly polarised light, achieved by suppression or introduction of a $\lambda/4$ wave plate. The linear polarisation of the light is known to be better than 99%, and the circularly polarised light better than 97%.

For each polarisation, we achieved the ionisation of Cs atoms with the main laser, with and without utilisation of the additional laser. In fact the Cs^+ ionic signal proved to be exactly the same in both cases. As we made sure that the additional laser decomposes 98% of the residual dimers, the insensitivity of our ionic signal to the presence of the additional laser ensures that the detected signal comes from a pure atomic process.

In figure 1 we have plotted the two-photon ionisation cross sections σ_{2C} and σ_{2L} (respectively for circularly and linearly polarised light) as functions of the photon energy. It is clear that the effect of the laser light polarisation is very weak; σ_{2C} is always larger than σ_{2L}, their representative curves being almost coincident on the right side of their minima. The minimum in σ_{2L} is located at $20\,840 \pm 10$ cm^{-1}. Note that because of the increased signal-to-noise ratio, we have improved the accuracy of the determination of the minimum in σ_{2L}. It is now estimated to be $(6 \pm 2) \times 10^{-52}$ cm^4 s, compared with the previous value of $(9 \pm 5) \times 10^{-52}$ cm^4 s (Morellec *et al* 1980). The minimum in σ_{2C} is

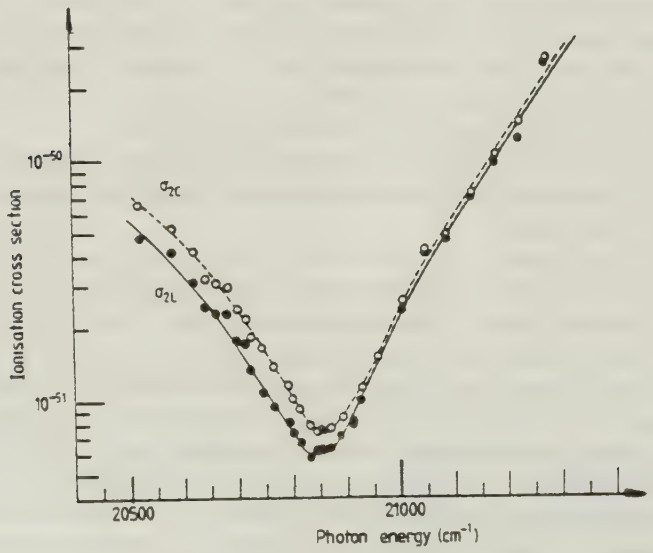


Figure 1. Two-photon ionisation cross sections of Cs atoms for circularly polarised light (σ_{2C}) (– – –) and linearly polarised light (σ_{2L}) (——) as a function of the photon energy.

located at $20\,855 \pm 10\ \text{cm}^{-1}$, the minimum value of σ_{2C} being equal to $(7.5 \pm 2.5) \times 10^{-52}\ \text{cm}^4\ \text{s}$.

Using the experimental points of figure 1 we have calculated the variation of the ratio $R = \sigma_{2C}/\sigma_{2L}$ as a function of the photon energy (figure 2). The absolute error bar on R is always less than ± 0.1 because it comes only from the relative uncertainty in the laser intensity measurements. The experimental results of Klewer *et al* (1977) have not been plotted in figure 2 since Morellec *et al* (1980) have shown that for the laser intensity range they used the Cs^+ ions created by ionisation–dissociation of dimers are widely predominant over those coming from the atomic process.

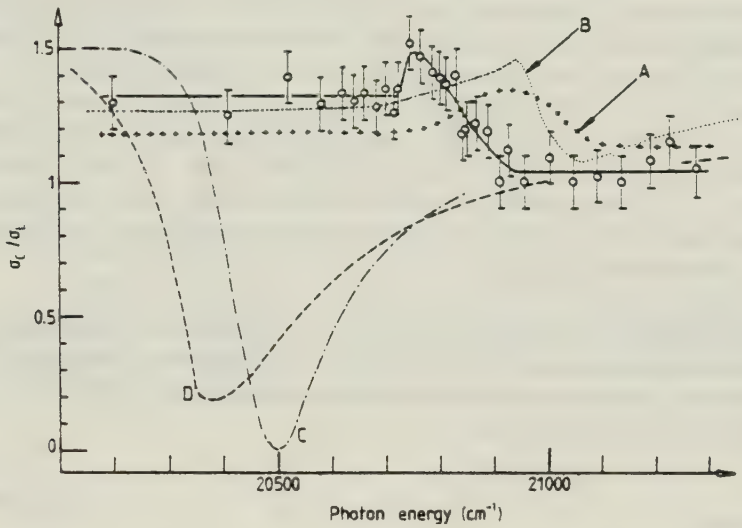


Figure 2. The ratio $R = \sigma_{2C}/\sigma_{2L}$ of the two-photon ionisation cross sections of Cs atoms for circularly and linearly polarised light as a function of the photon energy: ● represents this experiment; A, B, C and D show theoretical predictions of Teague *et al* (1976), Geltman (1980), Lambropoulos and Teague (1976) and Declemy *et al* (1981) respectively.

Together with our experimental results, we have plotted four theoretical predictions: A (Teague *et al* 1976), B (Geltman 1980), C (Lambropoulos and Teague 1976) and D (Declemy *et al* 1981). Curves A and B clearly show at least a qualitative agreement with the experiment while curves C and D are well removed. It is important to note that for the curves A and B, σ_{2L} and σ_{2C} have been calculated using Norcross's values of the bound–bound $\langle 6s_{1/2}|r|np_j\rangle$ matrix elements computed using a semi-empirical model potential including the spin–orbit interaction and the effects of core polarisation (Norcross 1973). As for the bound–free matrix elements, they have been evaluated with model potential calculations for A and with quantum defect theory for B. On the other hand, curves C and D have been obtained using quantum defect theory with spin–orbit coupling. For curve C the summation is extended from $n = 6$ to $n = 15$ while for curve D the Green's function method is used allowing the infinite summation over all the intermediate np_j states.

From the comparison of our experimental R values with these four theoretical predictions, it appears that:

(i) model potential theory (in particular the Norcross's $\langle 6s_{1/2}|r|np_j\rangle$ matrix elements) gives considerably more accurate results than the quantum defect theory in this

comparison. This observation is to be connected with the very good agreement found—for the oscillator strengths of principal-series lines of Cs for $n = 7$–17—between the predictions of Norcross (1973) and the measurements of Pichler (1976).

(ii) Since the first photon sends the electron to a region of the Cs spectrum far from the continuum, the two-photon ionisation cross section is much more sensitive to the accuracy of the first matrix elements than to the exact summation of all matrix elements. For example, in the calculation of Geltman (1980), only the 6P–9P intermediate levels have been introduced and his predictions are in much better agreement with our results than the predictions of Declemy *et al* (1981) who have, however, performed the infinite summation but with less accurate matrix elements.

As a final remark, we want to point out that within our experimental errors bars, the ionic signal always depends quadratically on the laser intensity I, whatever the laser wavelength. We thus confirm the results of our previous publication (Morellec *et al* 1980) where the effective order of non-linearity is always found to be equal to 2. Therefore the variations of the effective order of non-linearity predicted by Edwards and Armstrong (1980) have not been observed, even for laser intensities around 40 GW cm^{-2}. In our opinion, if such variations occur, their observation would be largely masked by the interaction volume effects due to the non-uniformity of the laser intensity (Morellec *et al* 1976).

The authors wish to express their gratitude to Dr C Manus and Dr G Mainfray for their direction and stimulating discussions. We are indebted to Professor S Geltman for permission to quote his results in advance of publication and to R Laprade and D Fondant for technical assistance.

References

Declemy A, Rachman A, Jaouen M and Laplanche G 1981 *Phys. Rev.* A **23** 1823
Edwards M and Armstrong L Jr 1980 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **13** L497
Geltman S 1980 private communication
Klewer M, Beerlage M J M, Granneman E H A and Van der Wiel M J 1977 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **10** L243
Lambropoulos P and Teague M R 1976 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **9** 587
Morellec J and Normand D 1981 to be published
Morellec J, Normand D, Mainfray G and Manus C 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 1394
Morellec J, Normand D and Petite G 1976 *Phys. Rev.* A **14** 300
Norcross D W 1973 *Phys. Rev.* A **7** 606
Pichler G 1976 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **16** 147
Rachman A, Laplanche G and Jaouen M 1978 *Phys. Lett.* **68A** 433
Teague M R, Lambroupoulos P, Goodmanson D and Norcross D W 1976 *Phys. Rev.* A **14** 1057

APPENDICE B-4

J. Phys. B: At. Mol. Phys. **14** (1981) 3919–3927. Printed in Great Britain

Laser photodecomposition of Cs_2 at the wavelength 758 nm. Application to multiphoton ionisation of atoms

J Morellec and D Normand

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Service de Physique Atomique, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Received 28 April 1981, in final form 2 July 1981

Abstract. Efficient laser photodecomposition of dimers is obtained for the wavelength 758 nm. Photodissociation of dimers dominates the process for a low laser intensity whereas three-photon ionisation of dimers prevails for laser intensities higher than 0.4 MW cm^{-2}. The physical processes involved in the photodecomposition are explained tentatively. Application is made to the preparation of a Cs atomic beam where the laser photodecomposition technique combined with the usual superheating system permits us to reduce the residual Cs_2 component by more than three orders of magnitude.

1. Introduction

Experiments previously reported on multiphoton ionisation of alkali atoms have often been hindered by the presence of molecules in the vapour or in the atomic beam (Hall 1966, Held *et al* 1972, Granneman *et al* 1975, Lompré *et al* 1978, Morellec *et al* 1980). This molecular component reduces the sensitivity range in atomic-ion measurements; it complicates the interpretation of the results and can even sometimes completely mask the atomic process.

Indeed, molecules are easily ionised by low laser intensities and they do not all remain as molecular ions: some of them rapidly dissociate into atoms and atomic ions which are indistinguishable from atomic ions created by the direct multiphoton ionisation of atoms. These two processes for the creation of atomic ions are thus in competition; they occur simultaneously in the same volume and their products consequently cannot be resolved by the time-of-flight method usually used to separate different species of ions.

Even if molecules are much less abundant than atoms in the target, their much higher ionisation probability can allow the molecular process to dominate the atomic process. This is the case, in particular, when the laser wavelength has been chosen so that the multiphoton ionisation (MPI) of atoms is at a minimum and the absorption cross section is near a maximum for the molecules. These unfavourable conditions were realised in a previous experiment on two-photon ionisation of Cs atoms (Granneman and Van der Wiel 1975) where the deep minimum in the atomic ionisation cross section, at around 480 nm, coincides with a strong absorption band for dimers.

In order to reduce the molecular density in the atomic beam, the technique commonly used consists of superheating the vapour before effusion through the nozzle.

0022-3700/81/203919+09$01.50 © 1981 The Institute of Physics

A good description of the technique is given by Lambropoulos and Moody (1977). However, Morellec *et al* (1980) have shown that the molecular density can only be reduced by about one order of magnitude with a superheater. In their experiment, the predominance of the atomic process over the molecular one has been achieved by raising the laser intensity I up to 20 GW cm^{-2} and taking advantage of the higher dependence on I of the atomic process.

However, the reduction of the molecular density obtained with a superheater may be quite insufficient for some experiments carried out at lower laser intensity. Therefore, we have developed in the present experiment a two-laser technique which allows us to complete the superheating process. It is shown that the combined use of both techniques leads to a reduction of the molecular density by more than three orders of magnitude, while keeping the atomic density constant. The two-laser technique is applied here to multiphoton ionisation studies but it may be of interest in other domains of physics such as spectroscopy. Moreover, it works for the case of saturated vapour cells as well as for atomic beams.

2. Experimental conditions

2.1. Principle of the experiment

The experimental arrangement is shown in figure 1. Two synchronously pulsed lasers A and B cross the atomic beam, their beams being parallel, with their axes separated by a small distance Δx (this separation will be explained in § 4.2). Laser A is fired a few microseconds before B. The first laser pulse decomposes the dimers present in the interaction volume V_A into atoms and ions; these ions are immediately accelerated by

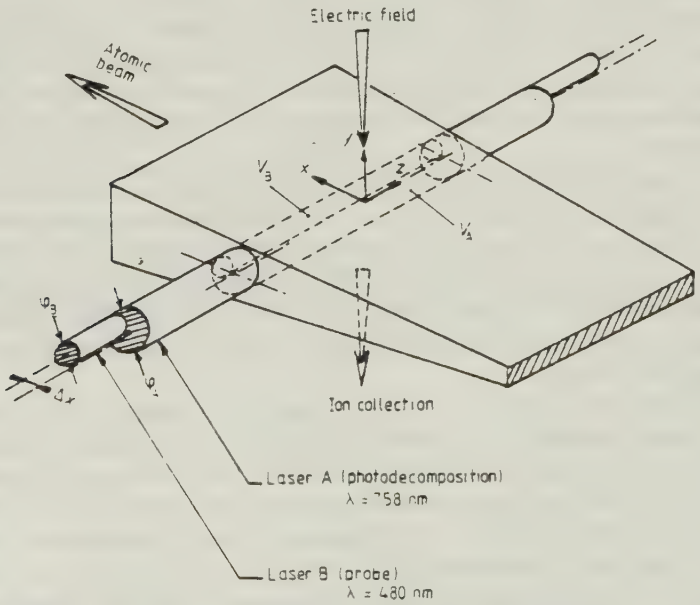


Figure 1. Experimental arrangement. The diameters of the laser beams A and B are 2 and 1 mm, respectively. $\Delta x = 0.6$ mm.

the transverse electric field and collected on an electron multiplier after time-of-flight separation. If the decomposition of dimers has been carried out with a high efficiency during this first pulse, laser B interacts with a pure atomic population.

2.2. Description of the lasers

Laser A is a prism-tuned carbazine 122 dye laser pumped by the second harmonic of a neodymium glass laser. It can deliver 6 mJ in 30 ns at the wavelength of 758 nm and with a band width of 1 nm.

The characteristics of laser B are determined by the atomic studies to be done. Presently it is a four-stage coumarin 481 F dye laser pumped by a frequency-doubled ruby laser. It can deliver up to 40 mJ in 10 ns at the wavelength of 480 nm. The B laser line width is 0.15 cm^{-1}. The two pump lasers are passively Q switched and synchronised with an accuracy limited by a maximum jitter of 5 μs.

In its usual operation for multiphoton ionisation studies, laser B would be tightly focused within the atomic beam. In the present experiment it is used as a probe to test the molecular density remaining in the atomic beam after the first laser pulse. For this purpose laser B is focused outside the atomic beam so that:

(i) its intensity is only about 200 MW cm^{-2} in V_B, which is high enough to saturate ionisation of the dimers but too low to provide a significant contribution of two-photon ionisation of atoms (Morellec *et al* 1980);

(ii) the higher number of dimers present in the large volume V_B results in larger signals from the probe laser.

2.3. Atomic beam

The multichannel atomic beam has been described elsewhere (Normand and Morellec 1980) but in contrast to the previous experiments the molecular density is increased here in order to test the efficiency of the laser photodecomposition technique. The thermal dissociation of dimers by superheating is suppressed and the atomic beam apparatus uniformly heated at the temperature of 140 °C

3. Determination of the optimum wavelength for the laser photodecomposition

Two processes lead to photodecomposition of dimers: photodissociation and multiphoton ionisation, both of which depend on the laser wavelength λ_A. The influence of λ_A on the photodissociation efficiency has not been measured directly. However, as will be seen later, the ionisation has been found to play the most important role in the ultimate reduction of the molecular density. This has justified a preliminary experiment on multiphoton ionisation of dimers as a function of λ_A (figure 2). In this figure, the laser intensity necessary to create a constant number of ions is plotted against the laser wavelength and a minimum found for $\lambda_A = 758$ nm, which corresponds to a photon energy $E_p = 1.63$ eV (13 193 cm^{-1}). As the value of the ionisation potential for Cs_2 is known to lie between 3.592 and 3.821 eV (Hupert and Herzberg 1979) compared with 3.89 eV for Cs, dimers as well as monomers need a three-photon absorption to be ionised. But the three-photon ionisation of Cs_2 has a higher probability due to the complex vibrational–rotational spectrum structure which allows multiple resonances. Moreover, we have made sure that none of the atoms could be ionised by the maximum

laser intensity of 5 MW cm^{-2} even when the laser is tuned through the two-photon resonances on the $7D_{5/2,7/2}$ states.

As we can see in figure 2, the most efficient wavelength for multiphoton ionisation of dimers is found to be 758 nm. It does not coincide exactly with the wavelength of maximum absorption of the $B\ ^1\Pi_u \leftarrow X\ ^1\Sigma_g$ band, found to be equal to 760 nm by Gupta *et al* (1978) for Cs_2 temperatures around 550 K. This difference suggests the possibility of a second quasi-resonant step in the ionisation process, which pushes the maximum probability of the ionisation process towards 758 nm. This possibility will be discussed in § 4.3.

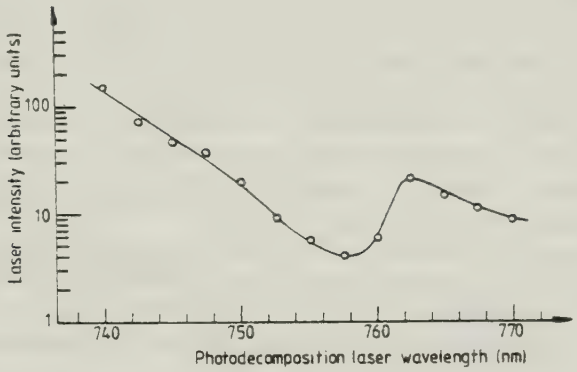


Figure 2. Ionisation of Cs_2 by laser A alone. Variation of the laser intensity necessary to create a constant number of ions as a function of the laser wavelength. The ionisation probability is maximum at around 758 nm.

4. Results and analysis

4.1. Evidence for the photodecomposition of dimers

The delay t between the two laser pulses must be considered here as an 'observation' delay, the role of the second laser pulse being only to measure the molecular density after the dimer photodecomposition by the first laser pulse. In normal operation, this delay would be a 'utilisation' delay separating the preparation of a pure atomic population from its utilisation. This delay is an important parameter as molecules moving in the x direction with a mean velocity of 200 m s^{-1} can replace the dimers decomposed, resulting in a recovery of the molecular density in the interaction region.

It has therefore seemed of interest to represent in a set of five oscillograms (figure 3) the ion measurements which allow us to test the decomposition efficiency (figures 3(a), (b), (c)) and the influence of the delay (figures 3(d), (e)). Figures 3(a) and 3(b) refer to the same laser shot. Figure 3(a) represents the two laser pulses delayed by $t = 3\ \mu s$ while 3(b) shows the corresponding ion signals delayed relative to the laser pulses by the times of flight in the collection system, τ and τ' respectively for atomic and molecular ions. Going from the left to the right side of figure 3(b), we find two peaks of nearly equal amplitude which are Cs^+ and Cs_2^+ ion signals due to the photoionisation of dimers by the A laser pulse. Then we find a small Cs^+ signal coming from the ionisation of the residual molecular component by the probe laser B, the Cs_2^+ signal here being below the threshold detectivity. Figure 3(c) exhibits a strong increase of the probe signal when the

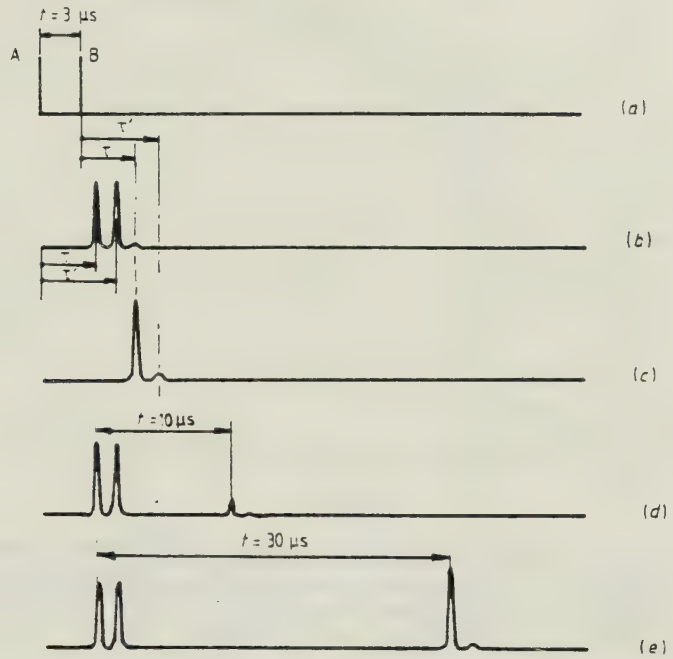


Figure 3. Measurements of the dimer decomposition efficiency with the use of the probe laser B. (*a*) Decomposition laser pulse A and probe laser pulse B delayed by $t = 3$ μs. (*b*) From the left to the right side of the trace, Cs^+ and Cs_2^+ ion signals due to photoionisation of dimers by laser A; then the probe ion signals due to ionisation of the residual dimers by laser B. (*c*) Probe ion signals when laser A is suppressed. (*d*), (*e*) Recovery of the normal molecular density in the interaction volume V_B when the delay t is increased.

decomposition laser pulse is suppressed. The ratio of the probe ion signals of figures 3(*c*) and 3(*b*) is the reduction factor of the molecular density $\mathbb{R}_L$.

Figures 3(*d*) and 3(*e*) demonstrate the losses in the molecular reduction factor $\mathbb{R}_L$ when the delay t is increased. For a delay of 30 μs the Cs^+ probe ion signal is the same as in figure 3(*c*) when the decomposition laser pulse is suppressed. Indeed, because of the velocity distribution of dimers, 30 μs is about the time needed by dimers coming from above V_A to reconstitute the normal composition in dimers of the volume V_B.

It is to be noted that the probe ion signals of figures 3(*b*)–(*e*) are essentially Cs^+, in agreement with the result of Granneman *et al* (1976) obtained with a laser intensity around 10^5 W cm^{-2}. In fact the predominance of the Cs^+ signal is reinforced here because our experiment is carried out under a higher laser intensity (200 MW cm^{-2}), which allows dissociation of most of the Cs_2^+.

4.2. Dependence of the photodecomposition efficiency on the A laser intensity

The probe ion measurements have been carried out for different intensities of the A laser. The results are shown in figure 4 where the probe signal is expressed in relative value as a function of the delay t for five values of the A laser intensity I_A, the probe laser operating at a constant intensity. The positions of the A and B laser axes are adjusted so that the highest efficiency of the decomposition laser is obtained for a delay of 3 μs, as can be seen in figure 4. This delay is short enough to prevent a recovery of the

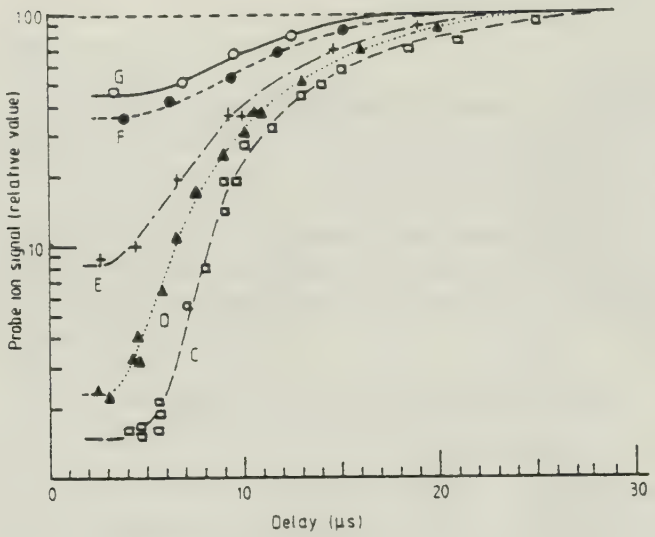


Figure 4. Variation of the probe ion signal, $Cs^+ + Cs_2^+$, measuring the residual molecular density in V_B as a function of the delay between the A and B laser pulses. The parameter is the photodecomposition laser intensity (I_A): C, $I_A \simeq 5$ MW cm^{-2}; D, 1.7 MW cm^{-2}; E, 0.8 MW cm^{-2}; F, 0.4 MW cm^{-2}; G, 0.2 MW cm^{-2}.

molecular density and long enough to allow a good separation of the ion signals on the oscilloscope displays. Because of the flow of particles in the atomic beam, the portion of the atomic beam where laser A has decomposed most dimers overlaps V_B after 3 μs if the A laser axis is displaced by 0.6 mm relative to the B laser axis within the atomic beam (see figure 1).

A reduction of the molecular density in the interaction volume V_B from 100 to 1.5 is observed for the maximum intensity of laser A and for the optimum delay (figure 4, curve C). But for larger values of the delay, V_B gradually recovers a new population of dimers.

From the set of curves of figure 4 we can draw the influence of the A laser intensity on the dimer photodecomposition (figure 5). The delay is set at 3 μs. The number of dimers n_0 (mol) present in the volume V_B after interaction with laser A (relative values) is expressed as a function of I_A. For I_A values smaller than 0.4 MW cm^{-2}, n_0 (mol) exhibits a weak dependence on I_A. For $I_A \simeq 0.4$ MW cm^{-2} the molecular density is reduced by nearly a factor of three but the ionic signals Cs^+ and Cs_2^+, characteristic of the dimer multiphoton ionisation process, remain negligibly small: the dimer decomposition is therefore mainly due to the photodissociation process. Conversely, when I_A is increased from 0.4 to 1.5 MW cm^{-2} we observe simultaneously a rapid reduction of the molecular density and the appearance of important ionic signals created by laser A: the dimer decomposition is here mainly achieved by multiphoton ionisation. When I_A is larger than 1.5 MW cm^{-2} this process saturates due to depletion of dimers in V_B. It can be seen that the molecular density in V_B does not completely vanish even for the highest intensity of laser A. This observation may be explained by taking into account the velocity distribution of dimers in the atomic beam. Indeed, since lasers A and B are not fired simultaneously, the fraction of the dimers which have a velocity much higher than the mean velocity can be present in V_B without having interacted with laser A.

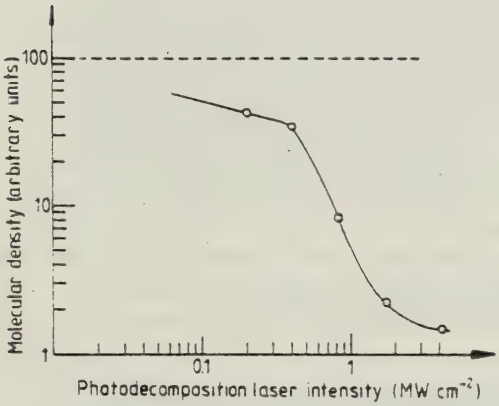


Figure 5. Efficiency of the laser photodecomposition: variation of the residual molecular density in V_B after interaction with laser A, as a function of I_A. (The delay between the A and B laser pulses is optimum.) The broken line indicates the molecular density when the decomposition laser is turned off.

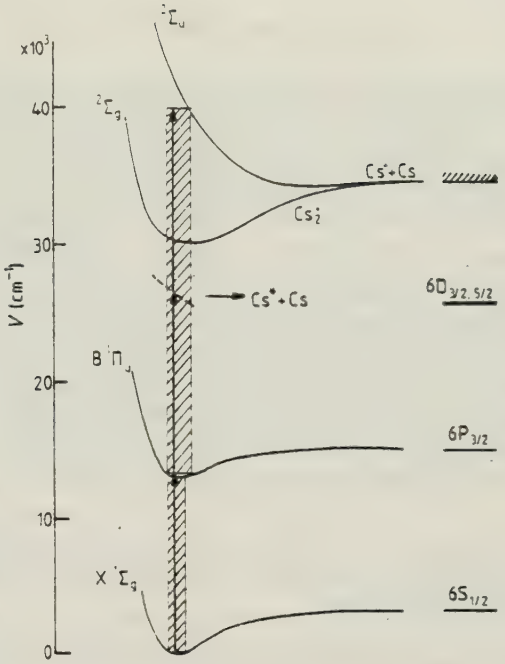


Figure 6. Schematic potential curves of Cs_2. The potential curves $^2\Sigma_u$ and $^2\Sigma_g$ of the molecular ion are taken from Valance (1978). The broken line represents qualitatively the unstable state which is assumed to be in resonance with the energy of two photons.

4.3. Physical processes involved in the dimer decomposition

In § 3, we have assumed the existence of a second resonant step in the multiphoton ionisation of dimers. According to this hypothesis, the diagram of figure 6 tentatively describes the processes involved in the photodecomposition.

(i) A one-photon absorption excites dimers in a vibrational state of the $B\,^1\Pi_u$ system. This transition, for a photon energy of 13 193 cm^{-1}, has been observed by Loomis and Kusch (1934) on the blue side of the $B\,^1\Pi_u \leftarrow X\,^1\Sigma_g$ strong absorption band of Cs_2.

(ii) Then excited dimers are either ionised by a two-photon absorption through a one-photon resonance on an unstable state (broken line of figure 6) or dissociated by a one-photon absorption through the same unstable state.

The branching ratio between the two above mentioned processes depends upon the A laser intensity. The first process is favoured by high laser intensities and conversely the second process dominates when I_A is smaller than 0.4 MW cm^{-2} (figure 5).

To confirm the hypothesis of a possible resonance on an unstable state around the energy of two photons (26 386 cm^{-1}), it would be of interest to try to detect the atomic fragments excited, for instance, to the $6D_{3/2,5/2}$ states. Similar photolytic experiments have been carried out on Cs_2 by McClintock and Balling (1968) who excited Cs dimers at 498 nm and measured up to 27 fluorescence lines of the atoms resulting from the photolysis. Photolytic spectroscopy of Cs_2 has also been reported by Collins *et al*

(1980), the excited atomic fragments from the dissociating dimers in their experiment being ionised through a one-photon absorption. The correlation of the $^1\Sigma_u$ state of Cs_2 with the 5^2 D states of atomic caesium was then clearly demonstrated.

To determine the possible channels of the Cs_2 ionisation process we must take into account the observations of figures 3(*b*), (*d*) and (*e*), where the ionic signals due to laser A are equally divided into Cs^+ and Cs_2^+. We must then consider that part of the dimers are ionised through the $^2\Sigma_u$ repulsive potential and collected as Cs^+ while the others are ionised on the $^2\Sigma_g$ attractive potential and collected as Cs_2^+ (figure 6). It is also possible that some of these molecular ions can absorb a fourth photon of the A laser field and dissociate as $Cs(6S) + Cs^+$. On the other hand, we estimate that, in regard to the low vibrational levels populated here and the relative positions of the $X\,^1\Sigma_g$ and $B\,^1\Pi_u$ potential curves, the Franck–Condon region must be rather narrow so that formation of Cs^+ via the repulsive part of the $^2\Sigma_g$ is negligible.

5. Reduction of the molecular density by joint superheating and laser photodecomposition

We have determined the superheater efficiency by measuring the ionic signal due to the probe laser B with and without vapour superheating, laser A being turned off (figure 7).

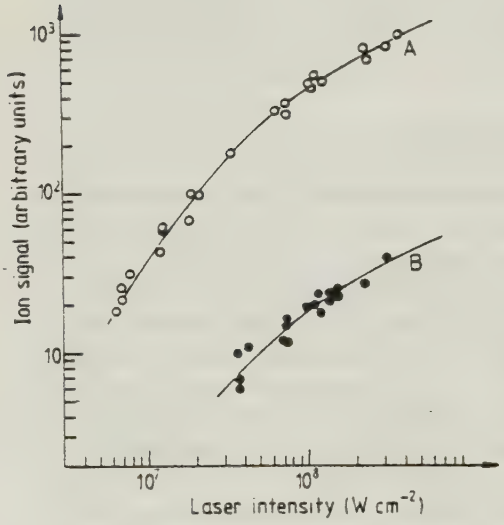


Figure 7. Determination of the superheating efficiency. Ionisation of dimers by the probe laser, the decomposition laser being turned off: A, without superheating; B, with superheating. The molecular density is found to be reduced by a factor of 25 by thermal dissociation.

For curve A in figure 7 the atomic beam apparatus is uniformly heated at 140 °C while for curve B the vapour issued from the boiler passes through the superheater heated at 350 °C before effusing. It can be seen by comparing curves A and B that the molecular density is reduced by a factor of 25 when the superheater is in operation. The global reduction factor $\mathbb{R}_G$ is the product of the thermal dissociation factor $\mathbb{R}_T$ and the laser decomposition factor $\mathbb{R}_L$. The simultaneous use of both methods thus enables us to reduce the molecular density in the interaction region by about a factor 1600 without changing the atomic density.

6. Conclusion

The molecular photodecomposition technique has proved to be efficient as long as the wavelength and the intensity range of the laser used are carefully adjusted. The reduction of the molecular density by the decomposition laser pulse is maintained for a time of about 3 μs. After this delay, the interaction volume tends to recover its normal composition, which is totally achieved after 30 μs.

When comparing the thermal dissociation by superheating with the laser photodecomposition technique, the latter presents a significant advantage over the former. The superheating is efficient only if the vapour pressure in the atomic beam apparatus is so low that the mean free path of particles λ_m is larger than the geometrical dimensions of the superheater, thus favouring wall (dissociating) collisions of dimers over interparticle (non-dissociating) collisions. This condition is no longer satisfied in high-intensity atomic beams working at high caesium temperatures where the increase of atomic density in the beam is accompanied by a shortening of λ_m, resulting in an important decrease in the superheating efficiency.

Conversely, the laser photodecomposition efficiency is not altered by an increase of the molecular population in the atomic beam. Therefore it can be used on high-density atomic beams. This technique also seems to be the most convenient means of reducing the molecular density in saturated vapour pressure cells where superheating is difficult to apply and would have poor efficiency.

Acknowledgments

The authors wish to express their gratitude to Dr C Manus and Dr G Mainfray for their direction and stimulating interest. They are indebted to Dr B Carré and Dr G Spiess for helpful discussions and to R Laprade and D Fondant for technical assistance.

References

Collins C B, Anderson J A, Popescu D and Popescu Iovitzu 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 1053 and 1067
Granneman E H A, Klewer M, Nygaard K J and Van der Wiel M J 1976 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **8** 865
Granneman E H A and Van der Wiel M J 1975 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **8** 1617
Gupta R, Happer W, Wagner J and Wennmyr E 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 799
Hall J L 1966 *IEEE J. Quant. Electron* **2** 361
Held B, Mainfray G, Manus C and Morellec J 1972 *Phys. Rev. Lett.* **28** 130
Hupert K P and Herzberg G 1979 *Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold)
Lambropoulos M and Moody S E 1977 *Rev. Sci. Instrum.* **48** 131
Lompré L A, Mainfray G, Manus C and Thebault J 1978 *J. Physique* **39** 610
Loomis F W and Kusch P 1934 *Phys. Rev.* **46** 292
McClintock M and Balling L C 1969 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **9** 1209
Morellec J, Normand D, Mainfray G and Manus C 1980 *Phys. Rev. Lett.* **34** 1395
Normand D and Morellec J 1980 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **13** 1551
Valance A 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 355